

Mechanismen der Oberflächendesoxidation rostfreier Stähle beim Vakuumlöten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Cornelia Strauß

aus Ste. Foy-lès-Lyon

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
12. September 2019

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr.-Ing. Heinz Palkowski

Betreuer

apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Maus-Friedrichs

Gutachter

apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Kai Möhwald

*Take heart, no one knows
every step of the journey ahead.
We only need to know the first one.*

– Joshua Becker.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	ii
Abstract	iv
Abkürzungsverzeichnis	v
1. Einleitung	1
2. Löten von Edelstählen	3
2.1. Stahl und Edelstahl	3
2.1.1. Herstellung von Stahl	3
2.1.2. Wärmebehandlungen von Stahl	4
2.1.3. Einfluss von Legierungselementen	9
2.1.4. Rostfreie Stähle	10
2.2. Der Lötprozess	15
2.2.1. Definition nach Norm	15
2.2.2. Anforderung an Lote	16
2.2.3. Bedeutung der Benetzung	16
2.2.4. Unterteilung der Lötprozesse	18
2.2.5. Vakuumlöten	19
2.2.6. Beispiele von Lotwerkstoffen, Ausbildung einer Fugestelle	20
2.2.7. Diskussion des Wissensstands	22
2.3. Zusammenfassung und Forschungsbedarf	27
3. Probensystem und Präparation	28
3.1. Das Probensystem - verwendete Stähle	28
3.2. Präparation	29
3.2.1. Elektronenstoßheizung	30
3.2.2. Boralectric TM -Heizelement	30
3.2.3. Vakuumlötofen	31
4. Analytik	32
4.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	33
4.1.1. Allgemeines Prinzip	33
4.1.2. Bestandteile eines Spektrums	34
4.1.3. Aufnahme und Auswertung eines Spektrums	36

4.2.	Augerelektronenspektroskopie (AES)	38
4.2.1.	Allgemeines Prinzip	39
4.2.2.	Bestandteile und Auswertung des Spektrums	40
4.2.3.	Elektronenquellen	42
4.3.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	42
4.3.1.	Allgemeines Prinzip	42
4.3.2.	Aufbau eines Spektrometers	43
4.3.3.	Bestandteile eines Spektrums	43
4.4.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	44
4.4.1.	Aufbau eines REMs	44
4.4.2.	Elektronenstrahlerzeugung	45
4.4.3.	Kontrastarten	45
4.5.	Quadrupolmassenspektrometrie (QMS)	46
4.5.1.	Allgemeines	46
4.5.2.	Ionisationsmethoden	47
4.5.3.	Filterwirkung des Quadrupolfeldes	48
4.5.4.	Auswertung der Spektren zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens . .	50
4.5.5.	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	51
4.6.	Konfokale Laserrastermikroskopie (CLSM)	52
5.	Wärmebehandlungen des Stahls 1.4301	53
5.1.	Wärmebehandlungen unter Ultrahochvakuum	53
5.1.1.	Zusammensetzung der Oberfläche	53
5.1.2.	Optische Beschaffenheit und Gefüge	57
5.1.3.	Zusammensetzung des Volumens	59
5.2.	Wärmebehandlungen unter Hochvakuum	60
5.2.1.	Zusammensetzung der Oberfläche	60
5.2.2.	Optische Beschaffenheit der Oberfläche	62
5.2.3.	Zusammensetzung des Volumens	64
5.3.	Desorptionsuntersuchungen	66
5.3.1.	Kohlenstoffmonoxid-Desorption	67
5.3.2.	Kohlenstoff-Diffusion	69
5.4.	Zusammenfassung	70
6.	Wärmebehandlungen des Stahls 1.4762	72
6.1.	Wärmebehandlungen unter Ultrahochvakuum	72
6.1.1.	Zusammensetzung der Oberfläche	72
6.1.2.	Optische Beschaffenheit und Gefüge	75
6.1.3.	Zusammensetzung des Volumens	77
6.2.	Wärmebehandlungen unter Hochvakuum	80
6.2.1.	Zusammensetzung und optische Beschaffenheit der Oberfläche	80

6.2.2. Zusammensetzung des Volumens	82
6.3. Entstehung und Vorliegen von Aluminiumoxid	86
6.3.1. Modellierung mittels FactSage	86
6.3.2. Experimentelle Überprüfung	87
6.4. Desorptionsuntersuchungen	91
6.4.1. Kohlenstoffmonoxid-Desorption	91
6.4.2. Kohlenstoff-Diffusion	93
6.5. Zusammenfassung	94
7. Vergleich, Diskussion und Modellentwicklung	97
7.1. Verhalten beider Stähle bei Wärmebehandlungen	97
7.2. Vorliegen von Aluminium(-oxid) an der Oberfläche von 1.4762	99
7.3. Vergleich des Desorptionsverhaltens	103
7.4. Modellentwicklung und Bezug auf das Lötverhalten	105
8. Lösungsansätze	110
8.1. Theoretischer Hintergrund	110
8.1.1. Allgemeines	110
8.1.2. Technische Anwendung	111
8.2. Experimentelle Überprüfung	111
8.3. Zusammenfassung	115
9. Zusammenfassung und Ausblick	116
9.1. Zusammenfassung der Ergebnisse	116
9.2. Ausblick und weiterer Forschungsbedarf	117
Literaturverzeichnis	126
Publikationsliste	127
Danksagung	129
Abbildungsverzeichnis	135
Tabellenverzeichnis	137
A. Auger- und EDX-Spektren, Sonstiges	138
A.1. Wärmebehandlungen von 1.4301 im UHV	139
A.1.1. Auger-Spektren	139
A.1.2. EDX-Spektren	141
A.2. Wärmebehandlungen von 1.4301 im Lötoven	142
A.3. Wärmebehandlungen von 1.4762 im UHV	145
A.3.1. XP-Spektren	145
A.3.2. Auger-Spektren	146

A.3.3. EDX-Spektren	148
A.4. Wärmebehandlungen von 1.4762 im Lötöfen	149
A.5. Diffusionsuntersuchungen mit SIMS	151

Zusammenfassung

Rostfreie Stähle, auch Edelstähle genannt, sind bekannt für ihren hervorragenden Korrosionswiderstand. Die Schutzwirkung gegen korrosive Angriffe beruht auf einer Passivierungsschicht an der Oberfläche, die lediglich einige Nanometer dick ist und aus einer komplexen Mischung aus Oxiden und Hydroxiden von Eisen, Chrom und ggf. weiteren Legierungselementen besteht. Während diese Passivierungsschicht für viele Anwendungen vorteilhaft ist, ist dies bei Löt- und Beschichtungsprozessen nicht der Fall. Benetzung und Ausbreitung des schmelzflüssigen Lots auf der Werkstückoberfläche sind entscheidende Prozessschritte, um eine feste und taugliche Lötverbindung zu schaffen, werden aber durch die Oxidschicht behindert. Die Entfernung der Oxidschicht ist daher in einem Lötprozess essentiell. Die konkreten Mechanismen, die in einem Vakuumlötprozess zu einer oxidfreien Oberfläche führen, sind jedoch nicht bekannt, wenngleich empirisches Wissen und ein großer Erfahrungsschatz vorhanden sind.

In dieser Arbeit werden zwei Stähle miteinander verglichen, die sich drastisch in ihrem Lötverhalten unterscheiden. Der austenitische Chrom-Nickel-Stahl 1.4301 (auch AISI 304) wird gängigerweise durch Vakuumlöten gefügt. Der ferritische Chrom-Stahl (AISI 446) hingegen wird kaum gelötet, da sich während der Wärmebehandlung im Lötoven eine Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche ausbildet, die die Benetzung mit Lot unterbindet.

Vakuumlötprozesse wurden durch Wärmebehandlungen im Labormaßstab nachgestellt. Mit einem weiten Spektrum analytischer Methoden wie Elektronenspektroskopie, Röntgenspektroskopie, Mikroskopie und Massenspektrometrie wurden die Auswirkungen der Wärmebehandlungen auf die beiden Stähle untersucht. Änderungen in der Oberflächen- und Volumenzusammensetzung wurden erfasst und das thermische Desorptionsverhalten analysiert.

Das Vorliegen von Aluminiumoxid an der Oberfläche des Stahls 1.4762 nach Wärmebehandlung ist vom umgebenden Druck und der Temperatur abhängig. In einem Lötoven, bei Maximaltemperaturen von 1150 °C und Drücken um 10^{-5} mbar, bildet sich eine ca. 400–500 nm dicke Aluminiumoxidschicht aus. Unter Ultrahoch- bis Hochvakuumbedingungen bei Maximaltemperaturen um 1200 °C und Drücken zwischen 10^{-9} und 10^{-6} mbar bilden kohlenstoffaffine Begleitelemente Karbide an der Oberfläche aus und Aluminiumoxid kann nicht mehr nachgewiesen werden.

Der Stahl 1.4301 liegt nach den Wärmebehandlungen oxidfrei vor, unabhängig vom betrachteten Umgebungsdruck. Benetzungsversuche mit Silber-Kupfer-Eutektikum führen zu vollständiger Benetzung bei einer Wärmebehandlung in einem industriellen Lötoven.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Prozess, der vermutlich zur Entfernung der Passivschichten führt, auf der Diffusion von Kohlenstoff an die Oberfläche beruht, woraufhin die Oxide reduziert werden und Kohlenstoffmonoxid (CO) desorbiert. Das CO-Desorptionsverhalten

weist deutliche Unterschiede zwischen beiden Stählen auf, die sowohl das Löt-, als auch Desoxi-dationsverhalten spiegeln.

Abstract

Stainless steels are known for their excellent corrosion resistance. This resistance is due to a passivation layer on the surface, only a few nanometers thick and consisting of a complex mixture of oxides and hydroxides of iron, chromium and other alloying elements. While this passivation layer might be beneficial for many applications, it is not for brazing processes, or any coating process in general. Wetting and spreading on the surface with molten braze is a crucial procedural step in order to ensure a tight and solid joint, which is inhibited by the passivation layer. Removal of surface oxides thus becomes of paramount importance in any brazing process. However, in vacuum brazing processes especially, the exact mechanisms leading to an oxide free surface remain unknown, even if empirical knowledge is abundant.

Two stainless steels are compared, which differ drastically in their brazing behavior. While AISI 304 (1.4301), an austenitic steel, is commonly joined by vacuum brazing, ferritic AISI 446 (1.4762) is not, due to the formation of aluminum oxide during heat treatment in a vacuum brazing furnace, inhibiting wetting.

Brazing processes were recreated with heat treatments in laboratory scale. Several analytical methods allow to monitor modifications due to heat treatment, including electron spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, microscopy methods and mass spectrometry. Changes in surface and bulk composition were monitored, as well as thermal desorption behavior.

Formation and presence of aluminum oxide on the surface is dependent on surrounding pressure and temperature. In a brazing furnace, with maximum temperature of 1150 °C and where both base and maximum pressures during heat treatment are around 10^{-5} mbar, an aluminum oxide layer is formed, reaching thickness of around 400–500 nm. Under ultrahigh and high vacuum conditions, reaching 1200 °C but with base and maximum pressures between 10^{-9} and 10^{-6} mbar, carbon affine foreign elements form carbides on the surface and no aluminum oxide layer can be detected.

The most likely mechanism of surface deoxidation relies on carbon diffusion to the surface, where oxides are reduced, subsequently followed by desorption of carbon monoxide (CO). CO desorption behavior shows a stark contrast between the two steels, mirroring both brazing and deoxidation behavior.

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
amu	atomic mass units
at.%	atomic percent oder Atomprozent
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
HV	Hochvakuum, ($p = 10^{-3} - 10^{-7}$ mbar)
p	Druck, in mbar
QMS	Quadrupol-Massenspektrometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
UHV	Ultrahochvakuum, ($p = 10^{-7} - 10^{-12}$ mbar)
wt.%	weight percent oder Gewichtsprozent
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

1. Einleitung

Stahl, das sogenannte Rückgrat der deutschen Wirtschaft, ist der wohl mit Abstand wichtigste Werkstoff unserer Zeit. Um sich die enormen Produktionsmengen einmal vor Augen zu führen – allein Deutschlands Jahresproduktion von ca. 42 Millionen Tonnen ergibt einen massiven Würfel von 175 m Kantenlänge, oder aber eine zwei Millimeter dicke Schicht über dem gesamten Saarland¹. Vereinfacht bezeichnet Stahl eine Legierung von Eisen mit Kohlenstoff, wobei dessen Gewichtsanteil 2,06 % nicht überschreiten darf. Diese Definition kann jedoch kaum einen Einblick in die enorme Spannweite an verschiedensten Werkstoffen geben, die präzise auf unterschiedlichste Anwendungen zugeschnitten sind.

Von kaum geringerer Bedeutung kann bei der Fügetechnik gesprochen werden, worunter Prozessarten zum Zusammenfügen von Bauteilen zu verstehen sind. Eine dieser Prozessarten ist das Löten, das Herstellen einer formschlüssigen Verbindung, die durch Zugabe eines Zusatzwerkstoffs, dem Lot, zwischen den Bauteilen eines oder mehrerer Grundwerkstoffe erreicht wird.

Der Prozess des Lötens ist seit Tausenden von Jahren bekannt, bereits in der Hochkultur des alten Ägyptens wurde Schmuck aus Gold gelötet. Aber genau dies deutet schon darauf hin, wie das Löten entwickelt wurde – empirisch im *trial-and-error*-Verfahren. So wertvoll profundes empirisches Wissen zweifellos ist, so fehlt möglicherweise aber doch das Verständnis für die genauen ablaufenden Vorgänge. Zu verstehen, wieso ein Lötprozess nicht funktioniert, wird dann umso schwieriger.

Der Mangel an grundlegendem Verständnis für ablaufende Prozesse während des Lötens wird auch in entsprechender Fachliteratur deutlich gemacht. Wiewohl versucht wird, das vorhandene empirische Wissen durch ein theoretisches Konstrukt zu unterstützen, so gerät dieses schnell an seine Grenzen. Das Vakuumlöten, das in dieser Arbeit betrachtete Lötverfahren, ist ein hervorragendes Beispiel dafür. Vakuumlötöfen operieren bei Basisdrücken zwischen 10^{-6} und 10^{-4} mbar, erreichen also bestenfalls Sauerstoffpartialdrücke um 10^{-7} mbar. Wohingegen die Theorie postuliert wird, dass erhöhte Temperaturen unter Vakuum zur Beseitigung von Oberflächenoxiden führen [2], so muss doch gesagt werden, dass die vorhandenen Drücke dafür noch immer um Größenordnungen zu hoch sind.

Dies ist deswegen problematisch, weil Oxidfreiheit der Oberfläche als notwendiges Kriterium für einen erfolgreich ablaufenden Lötprozess gewertet wird. Nach dem aktuellen Stand des Wissens kann nur so eine gute Benetzung des Grundwerkstoffs mit dem schmelzflüssigen Lot gewährleistet werden. Gute Benetzung aber heißt wiederum, dass die kompletten dafür vorgesehenen Flächen die metallurgischen Reaktionen eingehen, die für die Bildung einer tauglichen

¹Aus dem Jahr 2016, nach [1], ausgehend von der Dichte von Eisen $\rho = 7,874 \text{ t/m}^3$ und der Fläche des Saarlands von 2570 km^2 .

Verbindung vonnöten sind. Ist tatsächlich die Oxidfreiheit der Werkstoffoberfläche dafür verantwortlich, so ist bislang noch unklar, welche Mechanismen dazu führen. Insbesondere ist nicht genau untersucht, welche Prozesse beim Vakuumlöten von Stählen ablaufen, die sich im Allgemeinen gut löten lassen. Ebenso ist nicht klar, ob bei prozesstechnisch anspruchsvolleren Stählen ebendiese Prozesse nicht oder nicht im ausreichenden Ausmaß ablaufen.

Diese Arbeit stellt einen Versuch dar, durch Vergleich von zwei gegensätzlichen Stählen einen Einblick in ablaufende Desoxidationsmechanismen zu gewinnen. Wohingegen mit Grundwerkstoff 1.4301 ein rostfreier Stahl untersucht wird, der sich im Allgemeinen hervorragend durch Vakuumlöten fügen lässt, stellt Grundwerkstoff 1.4762 die Fügetechnik vor große Herausforderungen und wird kaum gelötet.

Zunächst soll ein Einblick in die Hintergründe von Stahl und Löten gegeben und insbesondere der Stand der Forschung vorgestellt werden. Erläuterungen zu den Methoden von Probenpräparation und -untersuchung folgen.

Kern der Arbeit sind Wärmebehandlungen, deren Auswirkung auf Proben beider Stähle weitgefasst untersucht wird. Sowohl chemische Analysen mit unterschiedlichen Informationstiefen als auch die Erfassung optischer Eigenschaften durch mikroskopische Methoden wurden durchgeführt. Massenspektrometrische Methoden liefern Einblick in das Desorptionsverhalten und Anreicherungsverhalten während und nach Wärmebehandlungen.

Nach Diskussion und Vergleich aller Ergebnisse wird ein Lösungsansatz für das Löten von Grundwerkstoff 1.4762 vorgestellt und auf Durchführbarkeit untersucht. Ein möglicher Mechanismus der Oberflächendesoxidation wird vorgestellt.

2. Löten von Edelstählen

2.1. Stahl und Edelstahl

Stähle sind die wichtigsten technischen Legierungen; definitionsgemäß handelt es sich um Legierungen von Eisen mit Kohlenstoff mit Gewichtsanteilen von maximal 2,06 wt.%. Die Anteile von Kohlenstoff und möglichen anderen Legierungselementen definieren den Typ des Stahls und legen seine Eigenschaften fest.

Im Folgenden wird die Herstellung von Stahl kurz umrissen. Ausgehend vom Eisen-Kohlenstoff-System wird der Einfluss von Wärmebehandlungen auf Gefüge und Eigenschaften erläutert, ebenso der Effekt von zusätzlichen Legierungselementen.

Insbesondere soll auf Edelstähle eingegangen werden, also Stähle, die mehr als 10,5 wt.% Chrom enthalten. Sie sind äußerst resistent gegen Korrosion und daher in ihrer Anwendung weit gestreut. Aufgrund ebendieser hohen technischen Relevanz sind Edelstähle umfassend untersucht worden. Eine Übersicht der wichtigsten Arbeiten, insbesondere zur Edelstahloberfläche, wird gegeben.

2.1.1. Herstellung von Stahl

Im Gegensatz zu edlen oder halbedlen Metallen wie Gold oder Kupfer kommt Eisen in der Natur nicht gediegen vor, also nicht als reines Metall. Stattdessen kommt es in der Form von Mischoxiden – Erzen – vor. Diese Erze können in unterschiedlicher Zusammensetzung und chemischer Reinheit vorliegen. Um verarbeitbares Roheisen zu erhalten, besteht die größte Herausforderung also darin, die Erze zu reduzieren.

Die Reduktion der Erze findet in Hochöfen statt. Eisenerze werden mit Zuschlagstoffen wie Quarzsand (SiO_2) oder Kalk (CaO) versehen und bilden die sogenannten Möller. SiO_2 bzw. CaO binden unerwünschte Bestandteile des Erzes und senken die Schmelztemperatur. Die Möller werden im Hochofen mit Koks geschichtet. Das Durchblasen mit heißer Luft, dem Heißwind, liefert den Sauerstoff für die Verbrennung des Koks, der auch als Reduktionsmittel der Erze dient. Die Verbrennung des Koks führt innerhalb des Hochofens zu einem kontinuierlichen Schmelz- und Reduktionsprozess. Das so entstehende Roheisen weist noch einen hohen Gewichtsanteil Kohlenstoff auf, ca. 4 wt.% statt der maximalen 2,06 wt.%. Um diesen Anteil zu senken, wird das sogenannte Frischen angewendet. Durch Zufuhr von Sauerstoff werden neben Kohlenstoff auch unerwünschte Elemente wie Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel verbrannt. Solcherart behandeltes Roheisen wird nun Rohstahl genannt. Weitere Legierungselemente werden nun gegebenenfalls zugesetzt und der Stahl im letzten Prozessschritt gegossen, gewalzt oder auf andere Art umgeformt.

2.1.2. Wärmebehandlungen von Stahl

Definitionsgemäß ist Stahl eine Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit einem maximalen Kohlenstoff-Masseanteil von 2,06 wt.%. Aber bereits kleine Zugaben wie 0,1 wt.% Kohlenstoff bewirken bereits eine Erhöhung der Zugfestigkeit um 90 MPa und auch die Härbarkeit erfordert eine Mindestmenge Kohlenstoff [3].

In erster Linie wirken sich Wärmebehandlungen auf die Mobilität des Kohlenstoffs aus. Um also verstehen zu können, wie sich Wärmebehandlungen auf Stahl auswirken, muss zunächst der Effekt des Kohlenstoffs auf reines Eisen betrachtet werden.

Kohlenstoff kann im Kristallgitter interstitiell gelöst sein, als metastabiles (Misch-)Karbid chemisch an das Eisen gebunden sein oder als stabile Phase als elementarer Kohlenstoff (Graphit) vorliegen. Im Folgenden werden die Gefügestrukturen des Eisens erläutert, anschließend die Löslichkeit des Kohlenstoffs in den jeweiligen Gefügearten.

Allotropie des Eisens

Eisen liegt abhängig von der Temperatur in unterschiedlichen Gefügestrukturen vor. Das Phänomen, dass im selben Aggregatzustand verschiedene Phasen vorliegen, wird als Allotropie bezeichnet. Die allotropischen Modifikationen des Eisens werden in Temperatur-Zeit-Diagrammen wie Abbildung 2.1 dargestellt.

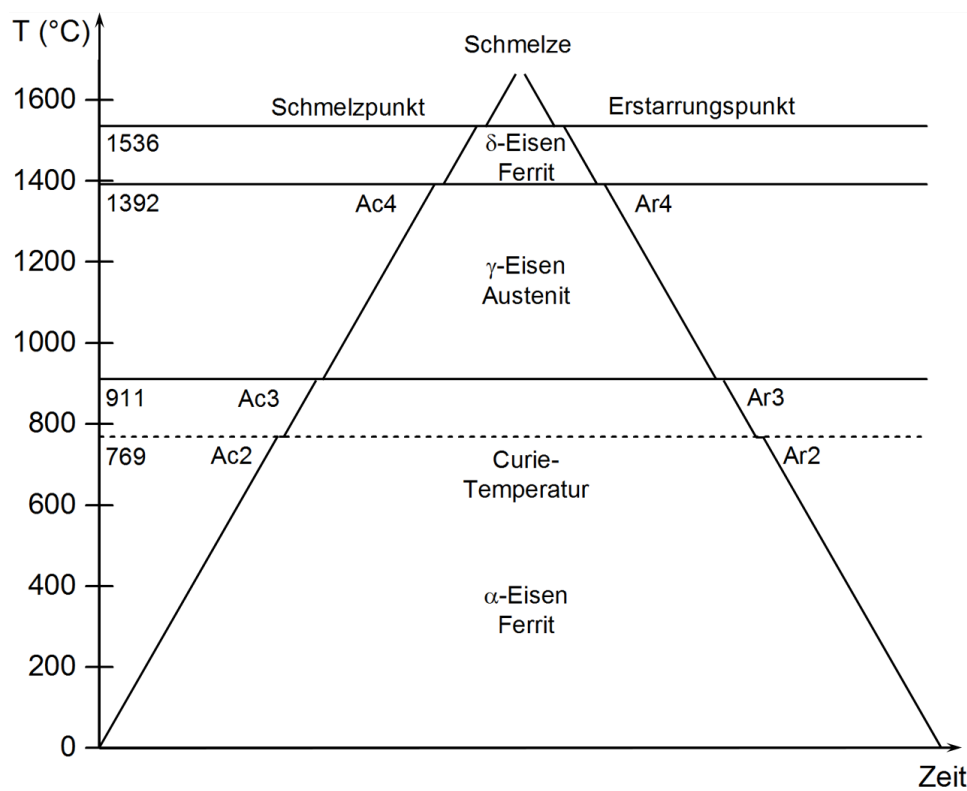


Abb. 2.1.: Schmelz- und Aufheizkurve reinen Eisens, nach [3].

Bis 769 $^{\circ}\text{C}$, der Curie-Temperatur, liegt Eisen kubisch raumzentriert (body centered cubic,

bcc) als ferritisches α -Eisen vor. Oberhalb der Curie-Temperatur verliert Eisen seine magnetischen Eigenschaften und wird paramagnetisch, was bedeutet, dass es kein permanentes magnetisches Moment mehr aufweist. Seine Gitterstruktur ändert sich erstmals bei 911 °C. Oberhalb dieser Temperatur besitzt Eisen eine kubisch flächenzentrierte (face centered cubic, fcc) Gitterstruktur; es wird als γ -Eisen oder Austenit bezeichnet. Wo α -Eisen bei 20 °C einen Gitterparameter $a_{bcc} = 2,87 \text{ \AA}$ aufweist, ist dieser bei γ -Eisen $a_{fcc} = 3,57 \text{ \AA}$ (extrapoliert auf 20 °C).

1392 °C markiert den Übergangspunkt zwischen γ -Eisen und δ -Eisen. δ -Eisen besitzt wiederum eine kubisch raumzentrierte Struktur und wird daher wie α -Eisen Ferrit genannt.

Oberhalb von 1536 °C liegt Eisen als Schmelze vor.

Im Temperatur-Zeit-Diagramm werden die Übergangstemperaturen als Ac2, Ac3 und Ac4 bzw. Ar2, Ar3 und Ar4 bezeichnet. Der Index c steht für "chauffer", frz. für heizen, bezeichnet also die Punkte auf der Schmelzkurve. Der Index r steht für "refroidir", abkühlen, entsprechend bezeichnet werden also die Punkte auf der Erstarrungskurve.

Löslichkeit des Kohlenstoffs

Wird nun ein System aus Eisen und Kohlenstoff von Raumtemperatur an erwärmt, so hängt das vorliegende Gefüge nicht mehr nur von der Temperatur, sondern auch vom Kohlenstoffgehalt ab. Die graphische Darstellung der vorliegenden Phasen als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur wird Phasendiagramm genannt. Für das binäre System Eisen-Kohlenstoff wird oft die sogenannte Stahlecke des Systems Fe-C betrachtet, nämlich das Phasendiagramm Fe-Fe₃C, da sich der für Stahl relevante Kohlenstoffmasseanteil nur bis 2,06 wt.% erstreckt. Fe₃C entspricht einem Kohlenstoffanteil von 6,67 wt.%.

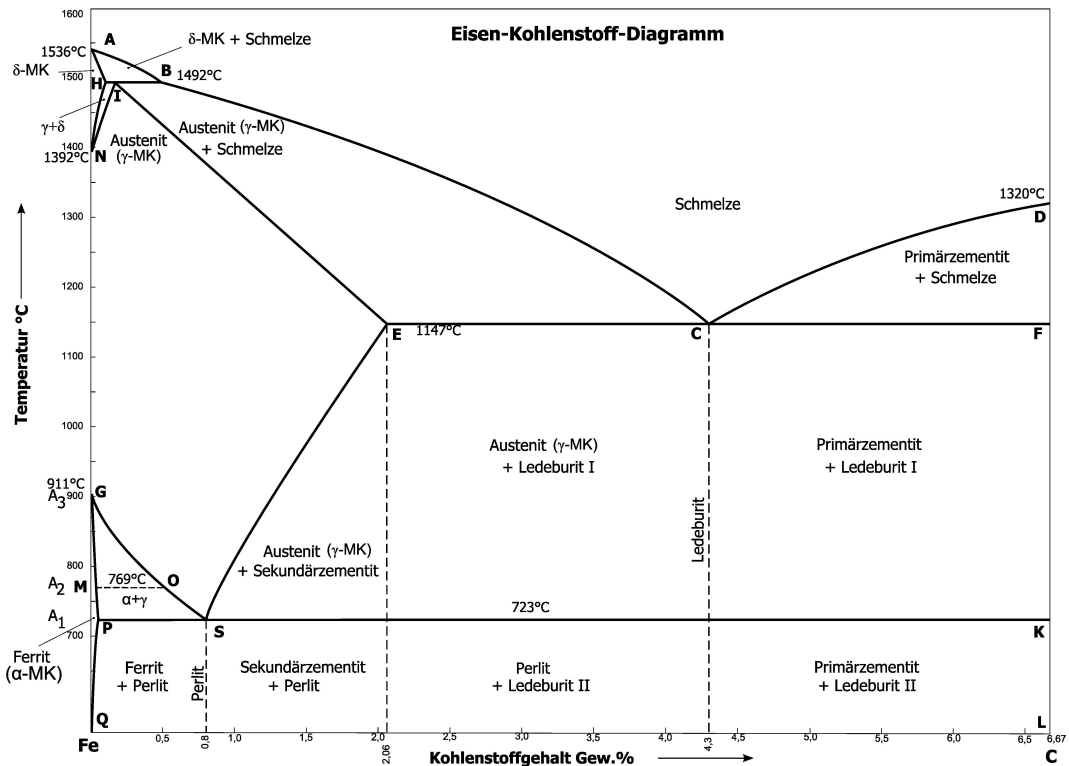


Abb. 2.2.: Phasendiagramm Fe-Fe₃C, entnommen [4].

Das Phasendiagramm Fe-Fe₃C ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die allotropischen Modifikationen des reinen Eisens, die bereits erläutert wurden, können dem linken Rand des Diagramms entnommen werden. Es wird deutlich, dass die drei vorliegenden Kristallstrukturen α -Eisen, γ -Eisen und δ -Eisen unterschiedliche Löslichkeiten für Kohlenstoff aufweisen. Das γ -Eisen (Austenit) besitzt eine maximale Löslichkeit von 2,06 wt.% und ist somit als ausgedehnte Fläche im Phasendiagramm darzustellen. Die Gebiete beider Ferrit-Arten hingegen ragen kaum in die Fläche des Diagramms hinein.

Kleine Fremdatome wie Kohlenstoff können auf Zwischengitterplätzen eingelagert werden. Das Verhältnis aus Fremdatomgröße und verfügbarem Zwischengittervolumen bestimmt die maximale Löslichkeit des Fremdelements im Gefüge. Die von der Temperatur abhängigen unterschiedlichen Kristallgitter des Eisens besitzen jeweils ein anderes verfügbares Zwischengittervolumen und weisen daher unterschiedliche Kohlenstofflöslichkeiten auf. Dies ist technisch von enormer Wichtigkeit, da sich Prozesse wie Härten von Stählen diese Löslichkeitsänderungen zunutze machen. Die folgenden Betrachtungen sind im Wesentlichen [3] entnommen.

Kubisch-raumzentriertes Gitter Im kubisch-raumzentrierten Gitter liegen zwei Arten von Zwischengitterplätzen vor, die graphisch in Abbildung 2.3 dargestellt sind.

Die größere Lücke besteht aus einem unregelmäßigen Tetraeder an der Würfeloberfläche der Elementarzelle. Der Abstand zu den vier nächstgelegenen Gitteratomen beträgt $\frac{\sqrt{5}}{4}a \approx 0,559 a$,

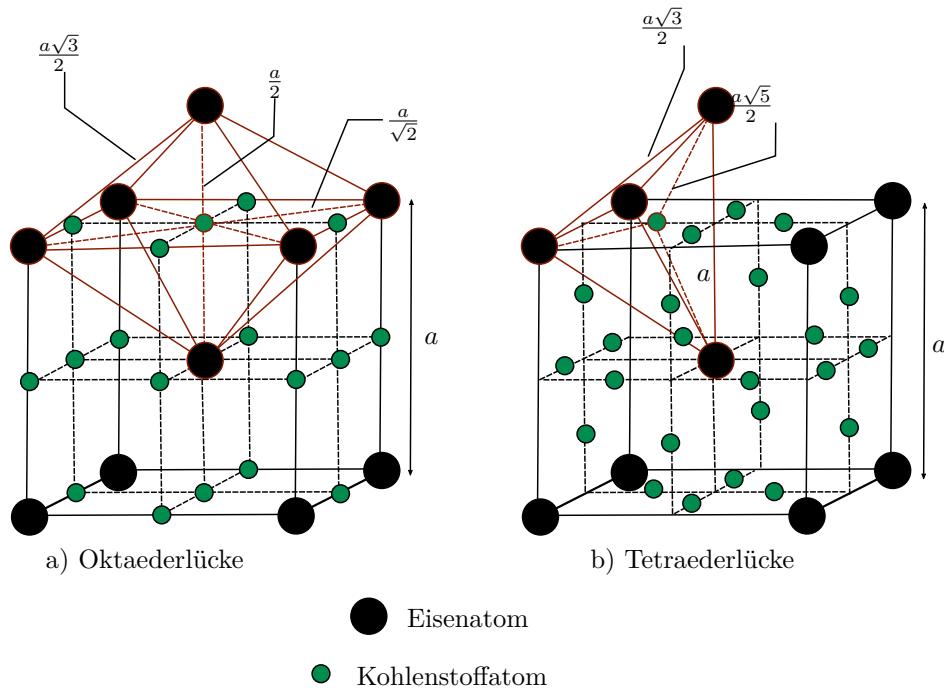


Abb. 2.3.: Oktaeder- und Tetraederlücken im kubisch-raumzentrierten Gitter.

wobei für α -Eisen bei 20 °C $a_{bcc} = 2,87 \text{ \AA}$ gilt. Die kleinere der beiden Lückenarten besteht aus einem Oktaeder. Der Abstand zu Gitteratomen ist nur in eine Richtung minimal und beträgt $\frac{a}{2}$, in den beiden anderen Richtungen beträgt er $\frac{a}{\sqrt{2}}$.

Der Abstand zu den nächsten Atomen ist kleiner als die Atomradien der meisten Fremdatome wie Bor, Stickstoff oder Kohlenstoff. Obwohl die Oktaederlücke etwas kleiner ist als die Tetraederlücke, werden Fremdatome trotzdem darin eingelagert. Dies liegt darin begründet, dass bei Tetraederlücken vier Atome verschoben werden müssten, um einem Fremdatom Platz zu schaffen, bei Oktaederlücken hingegen nur zwei. Aufgrund der geringeren induzierten Spannungen im Gitter wird Kohlenstoff daher stets in Oktaederlücken eingebaut.

Kubisch-flächenzentriertes Gitter Auch im kubisch-flächenzentrierten Gitter liegen Tetraeder- und Oktaederlücken vor, die in Abbildung 2.4 dargestellt sind.

Die Oktaederlücke erlaubt die Einlagerung von Atomen mit einem Durchmesser bis zu ca. 0,103 nm, die Tetraederlücke hingegen nur bis zu 0,058 nm. Die Einlagerung erfolgt im kubisch-flächenzentrierten Gitter also stets in die größeren Oktaederlücken.

Vergleich der Löslichkeiten Der Durchmesser des Kohlenstoffatoms beträgt ca. 0,155 nm, die Oktaederlücke im bcc-Gitter erlaubt einen Durchmesser von 0,038 nm; die Oktaederlücke im fcc-Gitter hingegen 0,103 nm.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Einlagerung von Kohlenstoff im kubisch-raumzentrierten Gitter zu erheblichen Gitterverzerrungen führen muss, die Löslichkeit ist dementsprechend gering. Bei 20 °C sind im α -Ferrit noch unter 0,00001 wt.% Kohlenstoff zu lösen, bei 723 °C sind es 0,02 wt.%.

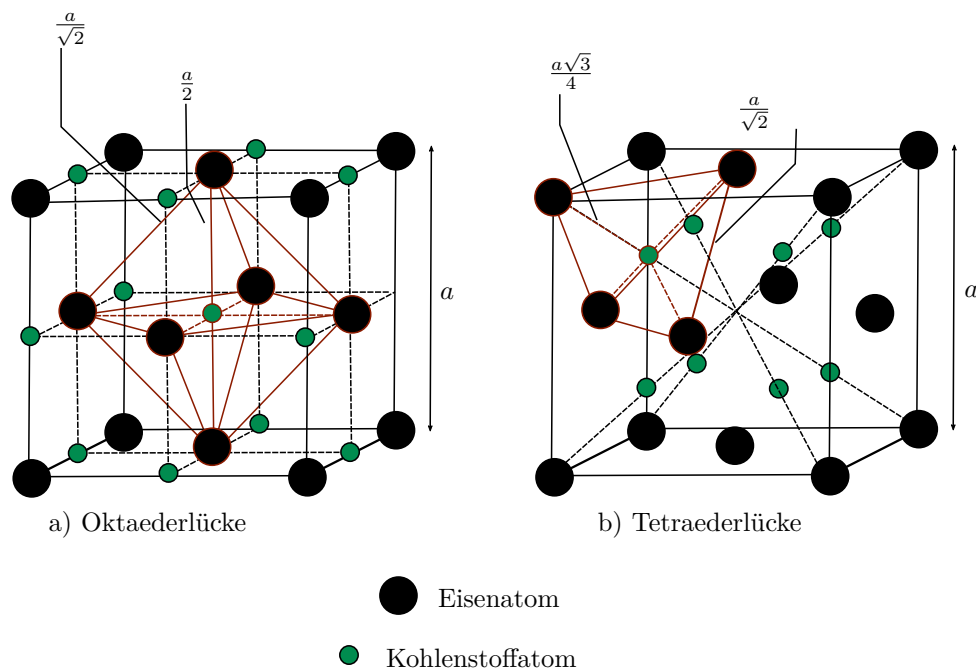


Abb. 2.4.: Oktaeder- und Tetraederlücken im kubisch-flächenzentrierten Gitter.

Im γ -Eisen hingegen betragen die Löslichkeiten bei 723 °C und 1147 °C 0,8 wt.% respektive 2,06 wt.%.

Wärmebehandlungen Das Phasendiagramm Fe-Fe₃C gibt Auskunft darüber, welches System sich bei einem gegebenem Kohlenstoffgehalt und einer gegebenen Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht einstellt. Eben die Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts ist für die technische Anwendung entscheidend. Thermodynamisches Gleichgewicht erfordert Abkühl- und Aufwärmtemperaturen, die, falls nötig, die Diffusion von Atomen in den beteiligten Feststoffen erlauben. Wählt man höhere Abkühlgeschwindigkeiten, etwa durch Abschrecken, kann ein Zustand eingefroren werden, der im thermodynamischen Gleichgewicht bei geringeren Temperaturen gar nicht vorliegen dürfte. Dies ist insbesondere beim Härten wichtig. Ein besonders hartes Gefüge wird martensitisch genannt und entsteht, wenn das Gitter aus dem kubisch-flächenzentrierten austenitischen Gefüge das Bestreben hat, in das kubisch-raumzentrierte zurückzukehren, aber der Kohlenstoff die entsprechende Bewegung des Eisens verhindert. Das Gitter ist nun annähernd kubisch-raumzentriert, aufgrund des interkalierten Kohlenstoffs aber tetragonal verzerrt. Diese Verzerrungen machen das Gefüge sehr hart.

Ist die Abkühlgeschwindigkeit gering genug, kann sich ein ferritisches Gefüge ausbilden. Der überschüssige Kohlenstoff scheidet sich aus und bildet Graphit oder Karbide. Die Karbide entsprechen dem Eisenkarbid Fe₃C und werden Zementit genannt. Das Gefüge bildet eine lamellare Struktur aus Zementit und Ferrit aus und wird Perlit genannt.

Die austenitische Phase ist bei Raumtemperatur im binären System Fe-C nicht mehr stabil. Sie kann nur vorliegen, wenn zusätzliche Legierungselemente die Phase stabilisieren.

2.1.3. Einfluss von Legierungselementen

Der Einfluss von Legierungselementen auf das vorliegende Gefüge kann nach [5] in zwei Kategorien unterteilt werden:

- γ -Stabilisatoren, die die austenitische Phase stabilisieren, oder
- α -Stabilisatoren, die die austenitische Phase unterdrücken und damit die ferritische Phase stabilisieren.

Welcher Fall vorliegt, kann durch die Betrachtung der jeweiligen binären Systeme mit Eisen ermittelt werden, also durch die Auftragung der Änderung der Eisen-Gitterstruktur in Abhängigkeit des Gehalts des zweiten Elements. Wird das Austenit-Gebiet (γ -Feld) aufgeweitet, so kann der Austenit über weitere Zusammensetzungen hinweg existieren. Wird hingegen das γ -Feld verengt, so wird die Bildung von Ferrit gegenüber der Bildung von Austenit begünstigt.

Das γ -Feld kann offen vorliegen, also unbeschränkt durch Phasen fester Zusammensetzung. Elemente wie Nickel, Mangan, Kobalt und Platin unterdrücken die γ - α -Umwandlung und erhöhen die Temperatur der γ - δ -Umwandlung. Liegen nun beispielsweise Nickel oder Mangan in ausreichend hoher Konzentration vor, wird die α -Phase bis hin zur Raumtemperatur unterdrückt und mit γ -Phase ersetzt. Der Stahl kann als austenitisch bezeichnet werden.

Das γ -Feld kann aber auch erweitert sein, ohne offen zu sein, in dem sich beispielsweise intermetallische Verbindungen fester Zusammensetzung bilden, die das Gebiet begrenzen. Elemente mit dieser Wirkung sind unter anderem Kohlenstoff, Stickstoff, Kupfer und Zink.

Wird das γ -Feld hingegen verengt, kann eine Vereinigung beider ferritischer Felder vorliegen, des α - und des δ -Feldes. Die Ausbildung der γ -Phase wird unterdrückt. Die Elemente, die solcherart auf das Gefüge wirken, sind vornehmlich Aluminium, Beryllium, Phosphor sowie die Karbidbildner Titan, Vanadium, Molybdän und Chrom.

Bilden die Elemente Verbindungen mit Eisen, so wird das γ -Feld verengt und durch die Verbindungen fester Zusammensetzung begrenzt. Dazu gehören Bor, Tantal, Zirkonium und Niob.

Es kann also festgehalten werden, dass Austenit- bzw. Ferrit-Stabilisatoren das jeweilige Phasengebiet erweitern - entsprechend bewirken sie im Fe-Fe₃C-Diagramm ein Absenken oder Erhöhen des eutektischen Punktes. Der Temperaturbereich, in dem die jeweilige Phase vorliegt, wird dementsprechend größer. Diese Auswirkung wird durch isotherme Schnitte der jeweiligen ternären Systeme beziffert. Als Funktion der Elementkonzentration kann die Ausdehnung des γ -Feldes für verschiedene Temperaturen ermittelt werden. Die Wirkungen der Elemente unterscheiden sich dabei drastisch voneinander. Bereits 1 wt.% Titan unterdrückt das γ -Feld, für die gleiche Wirkung sind 20 wt.% Chrom notwendig.

Die Klassifizierungsgrundlage für Stähle ist die Kristallstruktur der festen Lösungen von Eisen bei Raumtemperatur. Austenit dominiert bei Raumtemperatur aufgrund ausreichend hoher Konzentrationen von Nickel und Mangan. Die ferritische α -Phase dominiert aufgrund ausreichend hoher Gehalte von Chrom, Silizium, Molybdän, Wolfram oder Aluminium.

2.1.4. Rostfreie Stähle

Eine besonders wichtige Untergruppe von Stählen sind die sogenannten rostfreien Stähle, auch Edelstähle genannt, hoch legierte Stähle, die mindestens 10,5 wt.% Chrom enthalten. Sie sind im Alltag, aber auch in industriellen Anwendungen. Rostfreie Stähle zeichnen sich dadurch aus, dass sie besonders gut Korrosion widerstehen. Im Gegensatz zu weniger hoch legierten Stählen wie etwa Baustählen ist der Materialverlust durch Korrosion an Luft vernachlässigbar [6], wohingegen dieser Verlust bei Baustählen in der Größenordnung 1 mm/Jahr liegen kann.

Korrosion

Als Korrosion bezeichnet man die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann [7]. Meist kann die Korrosion unterteilt werden in elektrochemische, chemische und physikalische Korrosion.

Bei elektrochemischer Korrosion findet Metallauflösung durch Oxidation statt. In einem flüssigen Medium mit elektrolytischer Leitfähigkeit bildet sich ein Stromkreis aus: Ein Elektronenstrom im Metall und ein Ionenstrom im Elektrolyten führen zur Reduktion eines Oxidationsmittels und zur Oxidation des metallischen Bauteils.

Bei chemischer Korrosion besteht die Abgrenzung zur elektrochemischen Korrosion darin, dass das flüssige Medium nicht leitend ist. Es handelt sich um metallorganische Umsetzungen wie beispielsweise der Reaktion von Aluminium mit halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Physikalische Korrosion kann z. B. beim Löten auftreten: Flüssigmetalle diffundieren in die Korngrenzen ein und führen zum sogenannten Lötbruch. Auch die Wasserstoffversprödung und -rissbildung wird als physikalische Korrosion bezeichnet.

Insbesondere die elektrochemische Korrosion kann durch Schutzschichten an der Oberfläche eingeschränkt werden. Diese Schutzschichten können hergestellt werden, wie etwa durch Lackierungen. Einige Metalle weisen allerdings intrinsisch diese sogenannten Passivierungsschichten auf. Als Beispiele können hier Metalle wie Aluminium, Chrom oder Titan genannt werden. Diese Schichten bilden sich spontan an Luft und besitzen selbstheilende Eigenschaften, bilden sich also bei Beschädigung instantan neu.

Die Entdeckung, dass Eisen-Chrom-Legierungen mit einem Chromanteil von nur 13 wt.% ähnliche Passivierungseigenschaften wie reines Chrom besitzen, dürfte eine der wichtigsten technischen Entdeckungen des vergangenen Jahrhunderts sein. Bereits 1912 wurde von Fa. Krupp der erste Edelstahl patentiert, ein Chrom-Nickel-Stahl ("18/8" [8]). Mittlerweile umfasst diese Klassifizierung von Stählen eine große Bandbreite an austenitischen, ferritischen oder martensitischen Stählen.

Passivierungsschichten

Sehr häufig findet man in veralteter oder vereinfachender Literatur die Aussage, die Passivierungsschicht auf der Oberfläche von Edelstählen bestünde aus Chromoxid (Cr_2O_3) [6]. Tatsächlich ist die Analyse der Oxidschicht erschwert, wenn keine Methode mit genügend kleiner

Informationstiefe gewählt wird. Oberflächenanalytik macht diese Aufgabe lösbar und die Oberflächen von Edelstählen wurden umfassend untersucht.

Allgemein besteht der Konsens, dass die Passivierungsschicht auf Edelstahloberflächen einem Zwei-Schicht-Aufbau folgt. Sie besteht aus Eisen- und Chrom(hydr-)oxiden, andere Legierungsmetalle können ebenfalls enthalten sein. Die innere der beiden Schichten ist mit Chrom angereichert, die äußere mit Eisen. Die Dicke beträgt ca. 1-3 nm.

In älteren Arbeiten von vor 1980 war der Schichtaufbau noch nicht etabliert. Ausgehend von der Annahme, dass es sich um reines Cr_2O_3 handele, wurde berichtend festgestellt, dass es sich lediglich um chromreiche Oxide handeln müsse. Der Gehalt des Chroms in dieser Schicht ist nicht nur von der Temperatur bei Wärmebehandlungen, sondern auch von der Art der Oberflächenbehandlung abhängig. So steigt der Chromgehalt in der Reihenfolge folgender Oberflächenbehandlungen an: Trockene Politur, Behandlung mit Flusssäure (HF), mit einer Lösung mit 10 % Salpetersäure (HNO_3) sowie mit einer Lösung mit 30 % Salpetersäure [9].

In weiteren Studien konnte herausgefunden werden, dass Adsorption von Kohlenstoffmonoxid (CO) an Oberflächen durch Umwandlung des Chromoxids zu Karbiden zu einer Chromverarmung führt. Diese Umwandlungsrate ist sehr klein, auch bei Temperaturen von 1200 °C, allerdings reicht die Adsorption von nur 0,1 Monolagen aus, um den Chromgehalt der Oberfläche um 20 % zu senken (siehe [10], [11]).

Gardin et al. [12] untersuchten in einer aktuellen Arbeit von 2018 Duplex-Edelstähle (also Edelstähle, die aus den beiden Phasen Austenit und Ferrit bestehen) sowie die jeweiligen entsprechenden einphasigen Legierungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Time of Flight Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS). Sie kamen zu dem Schluss, dass die nativen Oxidschichten Mischungen aus Oxiden und Hydroxiden sind, wobei sich Eisen in einer äußeren Schicht anreichert und Chrom in einer inneren Schicht. Zulegiertes Molybdän befand sich in unterschiedlichen Oxidationsstufen in der äußeren Schicht, wohingegen sich andere Legierungselemente wie Nickel und Stickstoff unter der Oxidschicht anreichern.

Lothongkum et al. [13] analysierten austenitische und ferritische Chrom-Nickel-Stähle mit variierenden Chrom- und Nickelgehalten. Die Oberflächen dieser Stähle wurden mittels XPS untersucht. Sie kamen zu dem Schluss, dass sich die Passivierungsschicht in zwei Teilschichten aufteilt, bei der die obere Teilschicht vermehrt Chromhydroxide, die untere Teilschicht vermehrt Chromoxide enthält. Die untere Chromoxidschicht wiederum teilt sich nochmals in zwei Unterschichten aus, die sich in ihren Eisen- und Nickelgehalten unterscheiden. Diese Arbeit geht also davon aus, dass sich Nickel ab einem ausreichenden Gehalt in der Oxidschicht befindet, nicht unterhalb angereichert ist. Die Dicken der Teilschichten wurden durch die Abtragsrate des Argonionen-Sputtervorgangs ermittelt, welche 1,7 nm/min betrug. Aus den in unterschiedlichem Maße auftretenden Spezies für Hydroxide, Oxide und metallische Anteile wurden die Zusammensetzungen der Teilschichten ermittelt.

Carmezim et al. [14] untersuchten mittels XPS die gleichen Edelstähle, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden: Die Grundwerkstoffe 1.4301 als austenitischen und 1.4762 als ferritischen Edelstahl ¹. Sie unterstreichen, dass die Dicke und Zusammensetzung des Passivfilms vom

¹Im deutschsprachigen Raum ist die Bezeichnung mit der Werkstoffnummer verbreitet, in englischsprachigen

umgebenden Medium abhängt, und untersuchen in ihrer Arbeit den Einfluss des pH-Wertes. Da Eisenoxide in Medien hohen pH-Wertes stabiler sind, ist ein Anwachsen des Eisenanteils in basischen Medien zu erwarten. Sie wiesen nach, dass der Passivfilm in einem Zwei-Schicht-Aufbau vorliegt, wobei in der äußeren Schicht eisenreiche Hydroxide und in der inneren Schicht vermehrt Chromoxide nachweisbar sind. Beim geringsten untersuchten pH-Wert von 0,6 lag fast nur noch Chromoxid in der Passivschicht vor, deckt sich also mit den früheren Beobachtungen aus [9].

Kozlova et al. [15] untersuchten Edelstähle mittels XPS, an denen sie im Folgenden Benetzungsversuche mit verschiedenen Loten durchführten. Eine ausführliche Beschreibung dieser Ergebnisse folgt im nächsten Abschnitt. Die Passivfilme, die für den Lötprozess ein Hindernis darstellen, wurden als 2-3 nm dickes, komplexes eisenreiches Eisen-Chrom-Oxid beschrieben, in dem auch Hydroxide nachweisbar sind. Je nach Zusammensetzung der Legierung enthält der Passivfilm auch andere Legierungselemente, wie beispielsweise Titan.

Wärmebehandlung von Edelstählen

Nicht nur müssen bei der Wärmebehandlung von Edelstählen die bereits aufgeführten Phänomene von Gefügeänderungen beachtet werden, sondern auch eine Vielzahl von Anreicherungs- und Entmischungsprozessen, die insbesondere an der Oberfläche des Stahls zu markanten Veränderungen führen. Bei Edelstählen handelt es sich um Legierungen mit einer großen Zahl von Legierungs- und auch Begleitelementen, deren Zusammensetzung auf das Volumen des Materials gemittelt meist der spezifizierten Sollzusammensetzung entspricht. Allerdings führen hohe Temperaturen bei Wärmebehandlungen, insbesondere Lötprozessen, dazu, dass sich Verunreinigungen oder Begleitelemente an der Oberfläche anreichern und dort maßgeblich die Zusammensetzung mitbestimmen können.

Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass die Zusammensetzung der Oberfläche drastisch von der über die Tiefe gemittelten Zusammensetzung des Volumens abweicht. Die Zusammensetzung der zuvor erläuterten Passivschicht an der Oberfläche der Edelstähle folgt gewissermaßen den Gehalten der Legierungselemente im Volumen, aber auch hier macht die Vielzahl an Abhängigkeiten (pH-Wert des Mediums, in dem die Schicht gewachsen ist, Temperatur, Wassergehalt etc.) eine absolute Aussage unmöglich.

Eine weitere Schwierigkeit ist die analytische Greifbarkeit der Oberfläche. Anreicherungs- und Entmischungseffekte von manchen Elementen an der Oberfläche beschränken sich auf wenige Atomlagen an der Oberfläche, sind also mit der in der Industrie weit verbreiteten energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, siehe Kapitel 3) nicht nachzuweisen.

Da Wärmebehandlungen von Stählen aber in den meisten Fällen unumgänglich sind, ist ein Verständnis der Vorgänge vonnöten. Eine Vielzahl von Studien unternimmt den Versuch, die verschiedenen Faktoren aufzuschlüsseln. Ein Überblick über solche Studien wird durch die Arbeit von Grabke et al. [16] gegeben. Verschiedene Prozesse von Oberflächenanreicherungen bei Wärmebehandlungen werden dargestellt und erläutert.

Phänomene, die zu Oberflächenanreicherungen führen können, sind demnach:

Publikationen findet sich hingegen die Nomenklatur des *American Iron and Steel Institute*, AISI. 1.4301 wird mit AISI 304, 1.4762 mit AISI 446 bezeichnet.

- Gleichgewichts-Anreicherungen an der Oberflächen, nach Gibbs
- Kosegregation, die Bildung von zweidimensionalen Oberflächenverbindungen
- Oberflächenausscheidung von dreidimensionalen Verbindungen
- Chemisorption
- Selektive Oxidation von Legierungselementen
- Anreicherung von Legierungselementen unter Oxidschichten

Die meisten Elemente, die im Eisen gelöst werden können, reichern sich bei genügend hohen Temperaturen an der Oberfläche oder in anderen Grenzflächen wie Korngrenzen an. Es bildet sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen gelösten und angereicherten Gehalten aus. Triebkräfte, die zu Oberflächenanreicherungen führen können, sind unter anderem eine Sättigung der freien Bindungen an der Oberfläche durch Wechselwirkung mit dem Element, ein Abbau von Gitterspannungen durch das Freisetzen der Atome (sowohl interstitielle als auch große substitutionelle Atome) oder eine Absenkung der Oberflächenenergie durch eine Schicht angereicherter Atome im Vergleich zur ursprünglichen Eisenoberfläche.

Kosegregation tritt auf, wenn bei geringen Gehalten und hohen Temperaturen die Bildung von zweidimensionalen Komponenten epitaktisch stabilisiert ist. Diese Stabilisierung hängt von der Orientierung des Eisensubstrates ab. Es können sich beispielsweise Chromnitrid oder auch Karbide wie TiC oder VC bilden, die nur 1–2 Atomlagen dick sind.

Sind die Gehalte größer und die Temperaturen geringer als bei der Kosegregation, so setzt sich diese als Ausbildung dreidimensionaler Komponenten fort. Die Keimbildung erfolgt an Ober- und Grenzflächen und wird ebenso epitaktisch begünstigt.

Bei Wärmebehandlungen unter niedrigen Drücken im UHV (Ultrahochvakuum) treten Schwefelanreicherungen auf, die bei höheren Drücken nicht auftreten, da Schwefel dann als H₂S desorbiert. Im Anreicherungsprozess verdrängt Schwefel auch andere Elemente von der Oberfläche, wie etwa Antimon [16].

In einer anderen Arbeit von Kaplan et al. [17], die eine umfassende Zusammenfassung des Wissensstandes über Benetzungs- und Ausscheidungsprozesse darstellt, werden drei Triebkräfte für die Ausscheidung von Phasen an der Oberfläche identifiziert. Zwei dieser Triebkräfte sind chemischer Natur und beruhen zum Einen auf der Differenz der Oberflächenenergien der jeweils reinen Komponenten, zum Anderen auf der Löslichkeit des anreichernden Materials im Grundwerkstoff. Schließlich beruht die dritte Triebkraft auf der Verformungsenergie, die durch das Lösen der Atome im Grundgitter aufgebracht werden muss. Das Ausmaß der Anreicherung hängt dann vom Wert und Vorzeichen dieser drei Anteile ab, wobei in der Regel die chemischen Anteile entscheidend sind. In gewisser Hinsicht vertieft die Arbeit von Grabke also die in der Arbeit von Kaplan vorgestellten chemischen Anteile.

Bei einem martensitischem Chrom-Stahl (AISI 410, Werkstoffnummer 1.4006) konnte nach Wärmebehandlungen im UHV (Druck unter 10⁻⁸ mbar, Temperatur 900–1200 °C) eine Chromverarmung der Oberfläche festgestellt werden, hier wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass Chrom bevorzugt verdampft [18].

Da Edelstähle neben einem weiten Feld von Einsatzgebieten auch für die Konstruktion von Vakuumanlagen verwendet werden, ist es von großem Interesse, das thermische Desorptionsverhalten zu untersuchen, also die desorbierenden Gasspezies als Funktion der Temperatur zu analysieren. Das liegt darin begründet, dass desorbierende Gasspezies einen großen Einfluss auf den geringsten erreichbaren Enddruck in Vakuumanlagen haben.

Das Ausgasverhalten von 1.4301 etwa wird durch die Desorption von Wasserstoff dominiert, der bei der Herstellung im Volumen gehalten wird und bei Wärmebehandlung an die Oberfläche diffundiert und von dort desorbiert [19].

Weiterhin wurde von Rezaie-Serej et al. [20] festgestellt, dass sich das Ausgasverhalten von ausgeheizten Edelstahlproben drastisch von nicht ausgeheizten Proben unterscheidet. Wohingegen bei den nicht ausgeheizten Proben vornehmlich Wasser desorbiert, dominieren bei den ausgeheizten Proben Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid mit geringen Anteilen Wasser, Methan und Kohlenstoffdioxid. Die Kinetik der Kohlenstoffmonoxid-Desorption folgt einem Zwei-Schritt-Prozess, bei dem das CO nicht direkt aus der Oberflächenschicht desorbiert wird, sondern durch eine chemische Reaktion in der Oberflächenschicht gebildet wird. Die Autoren schlagen vor, dass es sich um die Reduktion der Oxide durch an die Oberfläche diffundierenden Kohlenstoff handelt. Mit Temperaturen ab 600 °C wächst die CO-Desorption exponentiell an.

Die Reduktion der Oxide in der Oberflächenschicht wurde auch von Outlaw et al. [21] nachgewiesen. Sie untersuchten einen austenitischen Chrom-Nickel-Stahl mit Zusätzen von Titan und Niob (AISI 347), der vor der Wärmebehandlung im UHV eine Oxidoberfläche mit organischen Kontaminationen aufwies. Vermehrt auftretendes Eisenoxid wandelte sich nach Wärmebehandlung bei 250 °C für 24 Stunden vermehrt in Chromoxid um, wobei sich insbesondere auch Kohlenstoff an der Oberfläche angereichert hat. Ein Abscheiden von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen aus der Atmosphäre konnte mit einer nicht geheizten Referenzprobe in der selben Kammer ausgeschlossen werden, sodass es sich bei der Kohlenstoffanreicherung um einen Effekt der Wärmebehandlung handeln muss. Nach Wärmebehandlung bei 800 °C sind sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff nahezu verschwunden und Oberflächenverunreinigungen mit Schwefel und Chlor festgestellt werden. Ein völliges Verschwinden der Gehalte von Sauerstoff und Kohlenstoff wurde bei ca. 900 °C beobachtet.

Eine weitere Untersuchung des Ausgasverhaltens von austenitischen rostfreien Stählen wurde von Bacher et al. [22] durchgeführt. Mit dem Augenmerk auf die Verwendung für UHV-Kammern wurden thermische Desorptionsstudien von Wasserstoff durchgeführt. Mit diesen Untersuchungen wurde auch die Desorption von Kohlenstoffmonoxid beobachtet und als Funktion der Temperatur untersucht. Ein Anstieg der Desorption ist bei 800 °C und erneut bei 1000 °C zu beobachten, bei Heizrampen von 5 °C/min. Ebenso wurde festgestellt, dass bei einer Wärmebehandlung unter UHV-Bedingungen bei 860 °C für 60 Minuten eine komplette Reduktion der Oberflächenoxide auftrat.

2.2. Der Lötprozess

In dieser Arbeit werden Wärmebehandlungen durchgeführt, die in umgebender Atmosphäre und Temperaturbereich das Vakuumlöten, einen auf die Lötatmosphäre bezogenen Spezialfall des Hochtemperaturlötens, nachstellen. Im Folgenden sollen nun die Grundlagen des Lötens definiert und erläutert werden.

Das Löten ist eine Fügetechnik, die schon seit Tausenden von Jahren existiert und empirisch entwickelt worden ist - oft wird es auch als Kunstform bezeichnet. Die empirische Entwicklung bedeutet insbesondere, dass es im *Trial-and-Error*-Verfahren entstanden ist. Theoretische Prinzipien, die mit fortschreitender Kenntnis über metallurgische Effekte abgeleitet werden konnten, können allenfalls Richtlinien und qualitative Erklärungen liefern. Sie können aber keine belastbaren Daten für die Entwicklung eines Lötprozesses erzeugen. Ein Lötprozess unterliegt einer großen Zahl an Variablen, deren Zusammenspiel ebenfalls variabel ist. Hier zu nennen sind:

- die Beschaffenheit der Oberfläche des zu fügenden Grundwerkstoffs;
- während des Lötprozesses auftretende Temperaturgradienten;
- metallurgische Reaktionen zwischen Lot und Grundwerkstoff;
- gegebenenfalls Reaktionen mit Flussmitteln sowie schließlich
- die Prozessatmosphäre.

2.2.1. Definition nach Norm

Nach DIN ISO 857-2 bezeichnet das Löten einen „Fügeprozess, bei dem ein geschmolzenes Lot benutzt wird, das eine Liquidustemperatur besitzt, die tiefer ist als die Solidustemperatur der/ des Grundwerkstoffe(s). Das geschmolzene Lot benetzt die Oberflächen der/ des Grundwerkstoffe(s) und wird während oder bei Ende des Aufheizens in einen engen, zwischen den zu fügenden Teilen befindlichen Spalt hineingezogen (oder, falls vorab eingelegt, dort gehalten)“ [23].

Der Lötprozess stellt also einen Fügeprozess dar, der auf der stoffschlüssigen Verbindung zwischen einem Zusatzwerkstoff (dem Lot) und den Grundwerkstoffen beruht. Diese stoffschlüssige Verbindung beruht auf metallurgischen Wechselwirkungen zwischen Lot und Grundwerkstoff und besteht z. B. aus der Ausbildung von intermetallischen Phasen oder Legierungen. Ein wesentlicher Unterschied zu einem verbreiteten Fügeprozess, dem Schweißen, besteht einerseits in der Verwendung eines Zusatzwerkstoffes und andererseits in der Temperaturbelastung für den Grundwerkstoff. Beim Schweißen werden die beiden zu fügenden Grundwerkstoffe entlang der Schweißnaht oder der Schweißpunkte so hoch erhitzt, dass sie aufschmelzen und sich verbinden. Beim Löten wird die Solidustemperatur des Grundwerkstoffes hingegen nicht erreicht, er bleibt also im festen Aggregatzustand. Die Ausbildung einer Verbindung hängt davon ab, dass das schmelzflüssige Lot die gesamte dafür vorgesehene Fläche benetzt und ebenso auf ganzer Fläche metallurgische Bindungen mit dem Grundwerkstoff eingeht. Wie bereits angedeutet, kann bei diesen metallurgischen Bindungen grundsätzlich zwischen Legierungen und intermetallischen Phasen unterschieden werden. Während intermetallische Phasen chemische Verbindungen fixier-

ter oder eng bestimmter Zusammensetzung sind, stellen Legierungen eine physikalische Mischung auf atomarer Ebene dar, die über einen breiten Zusammensetzungsbereich vorliegen können.

Lötprozesse werden in Abhängigkeit der Schmelztemperatur des Lotes unterteilt. Unterhalb von 450 °C spricht man vom Weichlöten, zwischen 450 °C und 900 °C vom Hartlöten und ab 900 °C vom Hochtemperaturlöten. Die Unterteilung zwischen Weich- und Hartlöten ist historisch gewachsen und beruht auf der Härte der jeweiligen Lotwerkstoffe. Als Beispiele sind die weichen Blei-Zinn-Lote für das Weichlöten und härtere Silber-Basis-Legierungen für das Hartlöten zu nennen. Beim Weichlöten werden sich eher intermetallische Phasen und beim Hartlöten vermehrt Legierungen bilden, die in der Kontaktzone Lot-Grundwerkstoff zum Zusammenhalt führen. Dies ist allerdings nicht strikt zu sehen, da sich auch oberhalb 450 °C intermetallische Phasen bilden können.

2.2.2. Anforderung an Lote

Die Auswahl eines Lotes kann nicht pauschal getroffen werden, sondern immer unter Berücksichtigung des zu fügenden Grundwerkstoffs [2]. Es muss aber stets gegeben sein, dass die Liquidustemperatur des Lotes unter der Solidustemperatur des Grundwerkstoffs liegt. Ein ausreichender Abstand zwischen diesen Temperaturen ist vonnöten, damit das bereits flüssige Lot auf dem noch festen Grundwerkstoff fließen kann.

Weiterhin muss eine Fügestelle bei Temperaturen herstellbar sein, die die mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffs nicht beeinträchtigt. Als einschränkendes Beispiel sind hier durch Kaltumformung gehärtete Grundwerkstoffe, aber z. B. auch ausscheidungsgehärtete Grundwerkstoffe, deren Eigenschaften darauf beruhen, dass eine Phase feinverteilt vorliegt. Wärmebehandlungen beeinträchtigen diese Effekte.

Das schmelzflüssige Lot muss zudem die Oberfläche des Grundwerkstoffs benetzen - ausführlicher hierzu im nächsten Abschnitt.

Schließlich dürfen die metallurgischen Reaktionen, die zur Bildung der Fügestelle führen, nicht den Grundwerkstoff erodieren. Die Bildung von zu vielen spröden intermetallischen Phasen in der Fügestelle sollte vermieden werden, zudem sollte es nicht zu Reaktionen mit Gasentwicklung kommen, die zu Lunkern führen. Die Korrosionsanfälligkeit darf nicht zu hoch sein.

Insgesamt müssen Grundwerkstoff und Lot miteinander kompatibel sein. Ist dies nicht der Fall, kommt es zu einer Erosion des Grundwerkstoffs, schlechter Benetzung, Bildung von unerwünschten Phasen oder im schlimmsten Fall zum mechanischen Versagen der Fügestelle.

2.2.3. Bedeutung der Benetzung

Ein Prozessschritt, der für alle Lötvarianten übergreifend von entscheidender Bedeutung ist, ist die Benetzung des Grundwerkstoffs mit dem schmelzflüssigen Lot. Ein Hochtemperaturlötprozess wird meist so konzipiert, dass zwischen die zu fügenden Teile vor Beginn der eigentlichen Wärmebehandlung das Lot appliziert wird – zu diesem Zeitpunkt ist das Lot also noch fest. In welcher Form das Lot wo appliziert ist, hängt von der Geometrie der zu entstehenden Verbindung ab. Beispielsweise werden Lotdrähte so an die Verbindung gelegt, dass nach dem Aufschmelzen

Kapillarkräfte auf das flüssige Lot wirken und es in die Verbindung hineingezogen wird. Eine andere Variante ist das Applizieren von Folie in eine stumpfe Stoßverbindung. Auch hier wirken Kapillarkräfte so, dass das flüssige Lot in den gesamten Zwischenraum zwischen den zu fügenden Teilen gezogen wird. Beide Beispiele sind graphisch in Abbildung 2.5 dargestellt.

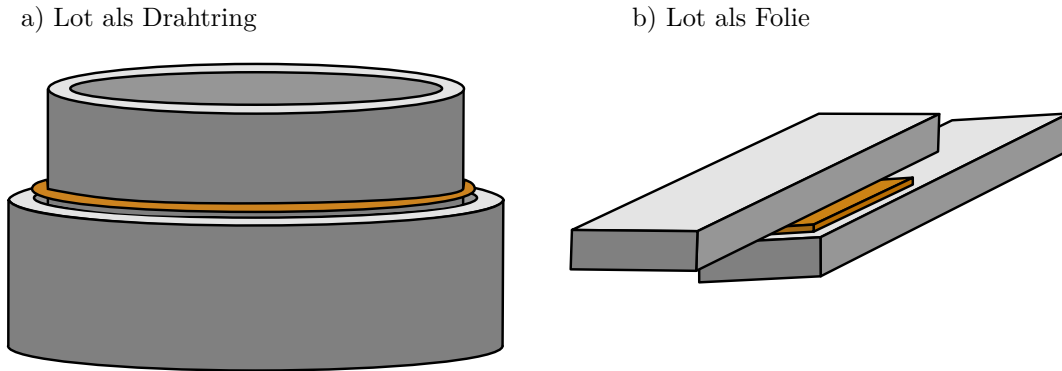


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung der Lotapplikation an zwei Beispielen.

Bei beiden Beispielen wird klar, dass der Lötprozess nur dann eine taugliche Verbindung erzeugen kann, wenn das Lot tatsächlich die gesamte dafür vorgesehene Fläche bedecken kann. Diesen Vorgang nennt man Benetzung. Das Maß für die Benetzung einer Oberfläche einer Flüssigkeit wird Kontaktwinkel (θ) genannt.

Zwei Größen, die in der Literatur zur Benetzung meist äquivalent verwendet werden, sind zum einen die Oberflächenenergie σ in $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$, zum anderen die Oberflächenspannung γ in $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. Die Oberflächenenergie entspricht in einem stark vereinfachten Bild dem Energieüberschuss der Atome an der Oberfläche eines Festkörpers oder eine Flüssigkeit, den diese durch das Fehlen von Bindungspartnern über ihnen besitzen. Im klassischen Modell der Benetzung wird davon ausgegangen, dass weder Verdampfung noch Reaktionen mit der Oberfläche auftreten, sich das Volumen des Flüssigkeitstropfen also nicht ändert. Daher werden nur Änderungen der Oberflächenenergie betrachtet. In ihrer Dimension sind Oberflächenenergie und Oberflächenspannung gleich [2].

Die Benetzung einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit wird durch zwei Gleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{\sigma_{\text{SA}} - \sigma_{\text{SL}}}{\sigma_{\text{LA}}} \quad (\text{Young}) \\ \cos \theta &= \frac{W_{\text{a}}}{\sigma_{\text{LA}}} - 1 \quad (\text{Young-Dupré}), \end{aligned} \quad (2.1)$$

wobei σ_{SA} , σ_{LA} , σ_{SL} die Oberflächenenergien des Festkörpers S in der Atmosphäre A, der Flüssigkeit L in der Atmosphäre A und des Festkörpers S der Grenzfläche bezeichnen. Alle auftretenden Größen sind graphisch in Abbildung 2.6 dargestellt. Für die sogenannte Adhäsionsarbeit W_{a} gilt $W_{\text{a}} = \sigma_{\text{SA}} + \sigma_{\text{LA}} - \sigma_{\text{SL}}$. Der Wert, den der Kontaktwinkel einnimmt, resultiert aus zwei konkurrierenden Phänomenen [24]:

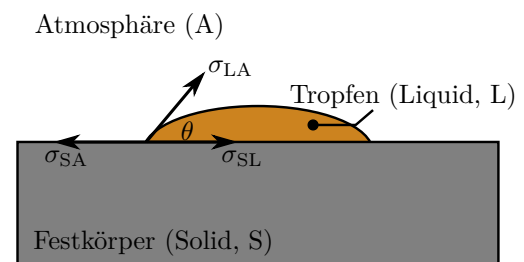


Abb. 2.6.: Oberflächenenergien eines flüssigen Tropfens auf einer Festkörperoberfläche.

- der Adhäsion zwischen der festen und flüssigen Phase, die durch die Adhäsionsarbeit W_a beschrieben wird - sie fördert die Benetzung;
- sowie der Kohäsion des flüssigen Tropfens aufgrund der Oberflächenenergie σ_{LA} , die das Zusammenballen des Tropfens fördert. Sie wird durch die Kohäsionsenergie $2\sigma_{LA}$ beschrieben.

Flüssige Metalle besitzen im Allgemeinen eine sehr hohe Oberflächenenergie, ca. 1 Jm^{-2} für Metalle mittleren Schmelzpunktes wie Kupfer, Silber oder Gold. Flüssigkeiten bei Raumtemperaturen haben im Vergleich Oberflächenenergien von ein bis zwei Größenordnungen weniger, da hier nur schwache intermolekulare, also physikalische Wechselwirkungen vorliegen.

Gute Benetzung (verschwindender Kontaktwinkel θ) einer Festkörperoberfläche mit einem flüssigen Metall kann nur vorliegen, wenn die Adhäsionsarbeit W_a in etwa der Kohäsionsenergie $2\sigma_{LA}$ entspricht. Dies kann nur der Fall sein, wenn die Wechselwirkungen in der Grenzschicht stark, also chemischer Natur sind. Bei einem flüssigen Metall auf einer Metalloberfläche treten metallische, also starke Bindungen auf.

Die Bedingung der starken Wechselwirkungen führt auch dazu, dass sich nichtmetallische Oberflächen von flüssigen Metallen benetzen lassen, wenn die Oberfläche im Gegensatz zum Volumen nicht kovalenten, sondern metallischen Charakter aufweist. Dies ist z. B. bei Silizium, Germanium oder Siliziumkarbid der Fall [24].

Liegt an der Oberfläche jedoch eine Schicht vor, die als Benetzungsbremse fungiert, etwa Oxidschichten, so treten Kontaktwinkel $> 90^\circ$ auf, obwohl es sich um einen benetzbaren Festkörper handelt. Im Fall des Edelstahls wird die Oberfläche von der nur wenige Nanometer dünnen Passivschicht bedeckt, die eine Benetzungsbremse darstellt [24].

2.2.4. Unterteilung der Lötprozesse

Oxidschichten verschlechtern die Benetzbarkeit, liegen allerdings auf nahezu allen Festkörpern vor, die Kontakt mit Luft haben. In der Literatur findet sich der Konsens, dass eine Entfernung dieser Oxidschicht für einen erfolgreichen Lötprozess notwendig ist. Diese These wird auch durch die idealisierte Betrachtung des Benetzungsvorgangs gestützt, die im vorherigen Abschnitt erläutert wurde. Eine Unterteilung existierender Lötprozesse kann daher nach ihrer jeweiligen Entfernungsmethode der Oxidschicht vorgenommen werden, wie in Abbildung 2.7 dargestellt (nach [2]).

Die erste Stufe dieser Unterteilung beruht auf der Verwendung von Flussmitteln. Flussmittel können Pulver oder Pasten sein, die während der Heizeinwirkung des Lötprozesses die chemische oder physikalische Entfernung der Oxidschicht bewirken und deren Neubildung unterbinden. Bei der chemischen Entfernung wird die Oxidschicht aufgelöst, etwa durch Umwandlung in ein Halogenid; bei der physikalischen Entfernung unterwandert das Flussmittel die Oxidschicht durch Poren und Risse und führt zum Abplatzen.

Soll kein Flussmittel verwendet werden, wird klar, dass Sauerstoff aus der Atmosphäre der Heizbehandlung ausgeschlossen werden muss. Das wird durch eine luftfreie Atmosphäre erreicht, die in chemisch inert und aktiv unterteilt werden kann. Chemisch aktive Atmosphären wirken

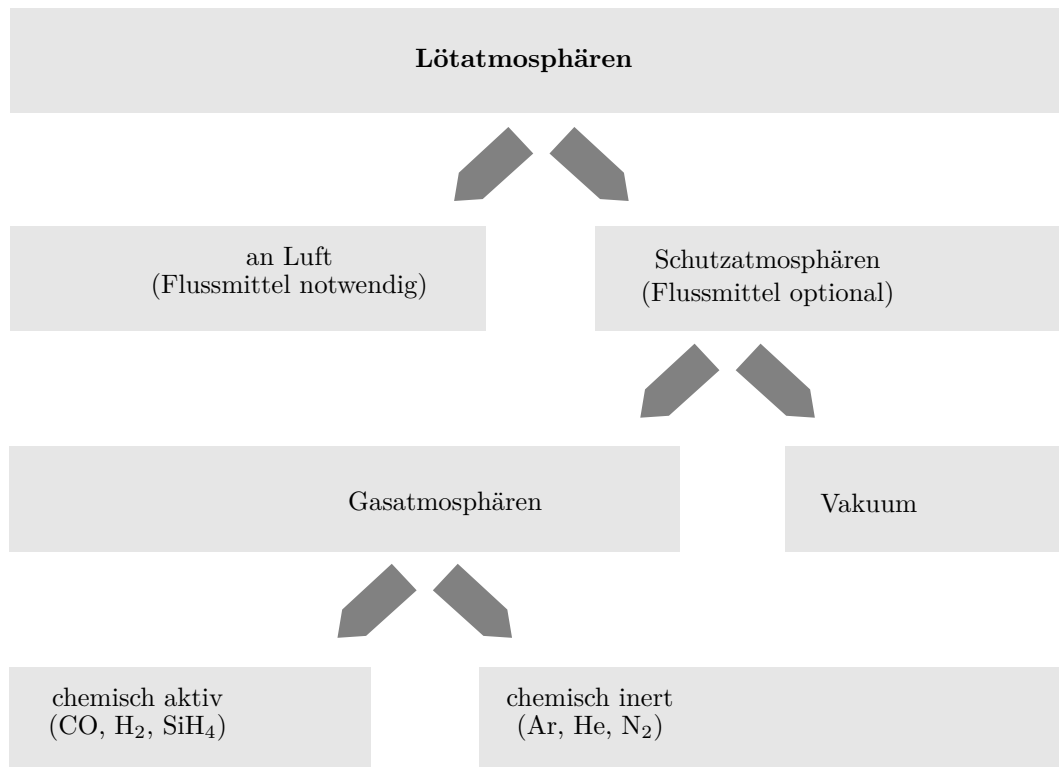


Abb. 2.7.: Unterteilung existierender Lötumgebungen beruhend auf der Entfernung der Oxidschicht, angepasst nach [2].

reduzierend, etwa durch Anteile von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid oder, wie in neueren Studien, Silan (SiH₄). Chemisch inerte Atmosphären hingegen lassen sich durch Schutzgase wie Argon oder Stickstoff erzielen, oder aber durch Erzeugung von Vakuum. Wärmebehandlungen in dieser Arbeit zielen darauf ab, den Vakuumlötprozess nachzustellen.

2.2.5. Vakuumlöten

Die in einem Vakuumlötofen erreichbaren Drücke liegen bei ca. 10^{-6} – 10^{-4} mbar. Bei typischen Heizrampen in großen Industrieöfen wird die Maximaltemperatur innerhalb von einigen Stunden erreicht, diese kann je nach Grundwerkstoff-Lot-Kombination zwischen 900 und 1200 °C liegen. Eine Haltezeit von ca. 10–15 Minuten ist die Regel, kann aber auch 60 Minuten betragen.

Bevor die Maximaltemperatur der Heizrampe erreicht und gehalten wird, werden zumeist noch Haltezeiten bei ca. 200 °C und 500 °C eingehalten, die respektive zur Verdunstung von Wasser und organischen Komponenten führen sollen. Sie dienen auch dem Wiedererreichen des bestmöglichen Drucks, bevor mit Erreichen der Löttemperatur oberhalb der Liquidustemperatur des Lots Fluss und Kapillarwirkung ermöglicht wird. In Lehrbüchern findet sich die These, dass die Drücke in Vakuumöfen aufgrund des verringerten Sauerstoffanteils, also verringerten Sauerstoffpartialdrucks, zu einer chemischen Zersetzung des Oxids an der Oberfläche führen. Diese Annahme beruht auf der Grundlage thermodynamischer Betrachtungen, wie sie z. B. in [2] zu finden sind. Oxide sind chemische Verbindungen. Die Reaktion, die zur Bildung führt, kann also auch in der Gegenrichtung (Reduktion) ablaufen, wenn dies thermodynamisch bevorzugt ist. Ein Maß die-

ser thermodynamischen Bevorzugung ist der sogenannte Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck, der wiederum von der Temperatur abhängig ist. Liegt der umgebende Sauerstoffpartialdruck bei einer gewissen Temperatur unter dem Gleichgewichts- oder Zersetzungsdruck des Oxids, so ist die Reduktion gegenüber einem Aufrechterhalten oder weiteren Aufbau bevorzugt. Eine einfache Abschätzung, die in Lehrbüchern wie [2] zu finden ist, beruht auf der Annahme, dass die Partialdruckverhältnisse von Sauerstoff und den restlichen Bestandteilen der Luft erhalten bleiben, der Sauerstoffpartialdruck also bei ca. 21 % des Gesamtdrucks liegt. Allerdings liegen die Gleichgewichtsdrücke für Chromoxid viele Größenordnungen unter den in einem Lötöfen erreichbaren Sauerstoffpartialdrücken.

Obwohl auf der Grundlage dieser theoretischen Basis nicht erklärt werden kann, warum sich die Oxidschicht zersetzt, sind Vakuumlötofen vielfach in Gebrauch. Hochvakua zwischen $10^{-6} - 10^{-5}$ mbar bieten eine größere Reinheit als die meisten industriell genutzten Prozessgase und Fügeprozesse sind zweifelsohne in einem weiten Bereich möglich. Besonders verbreitet sind Vakuumlötprozesse bei komplexen Geometrien wie Wärmetauschern, wo viele Fügestellen nicht zugänglich sind und es insbesondere ein großes Problem darstellen würde, wenn Reste von Flussmitteln nicht entfernt würden. Die im Vergleich zu Prozessgasen wie Stickstoff große Reinheit von Vakua macht Vakuumlöten auch zum Mittel der Wahl bei anspruchsvollen Lötbaugruppen, wie sie z. B. im Luft- und Raumfahrtbereich vorkommen.

Vakuumöfen können auf verschiedene Arten unterteilt werden. Es existieren beispielsweise Heiß- und Kaltwandöfen. Bei Heißwandöfen sind die Wände thermisch isoliert, was aufgrund der großen Masse an isolierenden Materialien zu trägem Aufwärmen und Abkühlen führt. Sie sind daher nicht mehr häufig in Gebrauch, obwohl sie im Vergleich zu den Kaltwandöfen günstiger und einfacher im Aufbau sind. Kaltwandöfen hingegen weisen eine Wasserkühlung der äußeren Zelle auf, die innere Zelle wird durch Heizelemente geheizt [25].

Wiederum unterscheidet man zwischen Chargenöfen und Durchlauföfen, wobei bei Chargenöfen die zu fügenden Teile zusammengesteckt oder mittels Halterungen zusammengehalten und als Charge in den belüfteten Ofen gegeben werden. Nach Einbringen der Charge wird der Ofen evakuiert und die Wärmebehandlung begonnen. Maximaltemperaturen und Haltezeiten sind die wichtigsten Parameter dieser Ofenfahrten und werden auf die Anforderungen angepasst. Üblicherweise werden bei Hochtemperaturlötprozessen Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C angestrebt, innerhalb von einigen Stunden erreicht und ca. 10–20 Minuten gehalten. Häufig werden Nickelbasislote verwendet.

Bei Durchlauföfen werden die zu fügenden Bauteile auf ein Förderband gegeben, das die beheizten Zonen durchläuft. Diese Öfen werden mit Schutzgasströmen betrieben.

2.2.6. Beispiele von Lotwerkstoffen, Ausbildung einer Fügestelle

Bei einer Fügestelle liegen zwei Oberflächen des Grundwerkstoffs vor, meist in geringem Abstand voneinander. Lassen sich beide Oberflächen vom Lot benetzen, führt dies zu einer Kapillarwirkung in den Spalt der Verbindung hinein. Durch die Haltezeit bei Liquidustemperatur des Lots können nun metallurgische Reaktionen zwischen Lot und Grundwerkstoff ablaufen.

Legierungsbildung führt zur Interdiffusion an der Grenzfläche, die letzten Endes zum Zusammenhalt der späteren Verbindung führt. Im Lot selbst können mit Erstarrung Prozesse wie Entmischungen ablaufen [26]. Enthält das Lot Elemente wie Bor oder Silizium, können sich deren Verbindungen ausscheiden.

Benetzungsversuche in dieser Arbeit wurden mit Lotfolien aus Kupfer-Silber-Eutektikum durchgeführt. Dieses Eutektikum besitzt die Zusammensetzung Kupfer – 28 wt.% (40 at.%), Silber – 72 wt.% (60 at.%).

Reines Silber wird selten als Lot benutzt, da es recht teuer ist. Dem gegenüber stehen Kompatibilität mit vielen Werkstoffen, ein geringer Dampfdruck, sehr gute Fließeigenschaften und eine kaum ausgeprägte Oxidationsneigung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 962 °C. Es wird oft zum Löten von Metallen wie Titan oder Beryllium verwendet, mit denen das flüssige Silber eine metallische Bindung ausbildet [2].

Reines Kupfer ist in der Materialanschaffung zwar kostengünstiger als Silber, hat allerdings einen höheren Schmelzpunkt von 1085 °C. Daher fallen höhere Prozesskosten durch die höheren Temperaturen und dem Bedarf einer reineren Atmosphäre an. Hauptverwendung für reines Kupferlot ist das Löten von Baustählen in Vakua und reduzierenden Atmosphären [2].

Silber und Kupfer bilden ein Eutektikum, wenn bei 779 °C 28 wt.% Kupfer zu reinem Silber hinzulegiert werden. Die eutektische Mikrostruktur ist lamellar, mit silber- und kupferreichen Phasen. Vornehmlich wird es für das Löten von Kupferbasis-Legierungen verwendet, da das Prozessfenster zwischen 800 und 850 °C zu tief liegt, um Eisenbasislegierungen wie Stähle zu löten. Laut [2] liegt das darin begründet, dass bei diesen Temperaturen die Oxide an der Oberfläche von Stählen noch zu stabil sind; es wird von nicht aktivierten Oberflächen gesprochen.

Edelstähle werden zumeist mit Nickelbasisloten gelötet. Diese Lotfamilie zeichnet sich vor allen Dingen durch die Verwendbarkeit der Fugestelle in Hochtemperaturanwendungen aus. Reines Nickel besitzt einen Schmelzpunkt von 1455 °C. Um Nickelbasislote also prozesstechnisch anwendbar zu machen, wird eine Vielzahl von Elementen hinzulegiert, die den Schmelzpunkt absenken. Hierzu gehören Bor, Kohlenstoff, Chrom, Kupfer, Mangan, Phosphor und Silizium. Diese Vielzahl an Elementen führt zu einer breiten Klasse an Zusammensetzungen, die kommerziell erhältlich sind. Bor, Silizium und Kohlenstoff können zumeist schnell aus dem Lot in den Grundwerkstoff hinein diffundieren und erhöhen so den Schmelzpunkt des wieder erstarrten Lots.

Nickel und insbesondere Eisen weisen hohe Löslichkeiten ineinander auf, bei einem Fügeprozess von (Edel-)stählen mit Nickelloten kann daher Materialauflösung oder Erosion des Grundwerkstoffes auftreten, wenn die Haltezeit zu lang und die maximale Temperatur zu hoch gewählt wurden.

Eine Auflösung des Grundwerkstoffes bei entsprechend ausreichenden Löslichkeiten tritt zu einem gewissen Grad immer auf, da dies ein Bestandteil der Legierungsbildung während des Fügeprozesses ist. Neben Legierungen können sich auch intermetallische Phasen bilden, die einen engeren Zusammensetzungsbereich aufweisen. In Hochtemperaturlötprozessen wird die Bildung von intermetallischen Phasen wegen ihrer größeren Sprödigkeit nach Möglichkeit vermieden oder,

falls das nicht möglich ist, bestmöglich eingestellt. Fein lamellar verteilte Phasen etwa sind günstiger als agglomerierte. Als Faustregel kann angenommen werden, dass schnelle Abkühlraten die Bildung der Phasen unterdrücken.

Zugefügte Elemente wie Bor oder Silizium dienen als Sauerstofffänger und werden daher auch "self fluxing" bezeichnet, wirken also selbst wie ein Flussmittel durch Reduktion der Oberflächenoxide. Zudem bewirken sie eine Absenkung des Schmelzpunktes. Wird nach der Haltezeit bei Liquidustemperatur des Lots eine weitere Haltezeit bei ca. 1000 °C gefahren, so kann das Bor aus dem Lotwerkstoff heraus diffundieren und auf diese Weise den Wiederaufschmelzpunkt der Verbindung erhöhen.

2.2.7. Diskussion des Wissensstands

Die Benetzung des Grundwerkstoffs mit dem schmelzflüssigen Lot wird in den meisten Fällen als wichtiges Kriterium für die Lötbarkeit eines Werkstoffs mit dem gegebenen Lot angesehen, wird aber zumeist zu idealisiert betrachtet. Bei technischen Oberflächen kann kaum von einer ideal glatten Oberfläche gesprochen werden, auf der ein definierter runder Tropfen aufliegt. Es existiert daher eine Weiterentwicklung der Young'schen oder Young-Dupré-Gleichung, die die Rauheit der Oberfläche in Betracht zieht. Die sogenannte Wenzel-Gleichung definiert einen angepassten Kontaktwinkel θ_W , der den idealen, mikroskopischen Kontaktwinkel aus der Youngschen Gleichung θ_Y mit der Rauheit korrigiert [27]:

$$\cos\theta_W = \cos\theta_Y \cdot s_r, \quad (2.2)$$

wobei $s_r > 1$ das Verhältnis aus tatsächlicher Fläche zur entsprechenden planaren Fläche darstellt.

Es wird in der Praxis oft beobachtet, dass sich das Lot auf der Oberfläche von wärmebehandelten Stählen entlang von Korngrenzen ausbreitet - dies wird als Korngrenzeninfiltration bezeichnet. Ebenso ist es verbreitetes Wissen, dass spiegelglatt polierte Oberflächen schlechter benetzen als gröber polierte, wie z. B. am Beispiel vom Löten von Aluminiumwerkstoffen mit Zink-Aluminium-Loten gezeigt werden konnte (siehe Zhao et al. in [28] S. 212 ff.). Es ist also durchaus möglich, dass nicht nur die Spaltgeometrie der Fugestelle Kapillarkwirkung zeigt, sondern auch im Lauf der Wärmebehandlung auftretende Korngrenzen und Politurriefen einen Dochteffekt induzieren und die Ausbreitung des Lots fördern. Im Umkehrschluss betrachtet ist es auch denkbar, dass das Ausbleiben einer solchen Kapillarkwirkung der Oberfläche, sei es durch Politurriefen oder Korngrenzen, die Ausbreitung des Lots unterbindet. Es existieren Studien wie die Arbeit von Florian et al. [29], die die Benetzung von Edelstahloberflächen mit Wasser untersuchen. Die Oberflächen der untersuchten Stähle wurden mit Femtosekundenlaser strukturiert, sodass sich ein Netzwerk sich kreuzender oder paralleler Riefen eingraviert wurde. Das Ziel dieser Arbeit war die Steuerung der Hydrophobie der Oberflächen mit den eingravierten Strukturen. Je enger diese Strukturen, desto geringer war der Kontaktwinkel, jedoch noch immer im hydrophoben Bereich. Insbesondere konnte bei den parallelen Strukturen eine Anisotropie des Kontaktwinkels in Richtung der Riefen beobachtet werden, da das Wasser entlang der Rie-

fen leichter fließen konnte. In der oben aufgeführten Arbeit von Zhao et al. wiesen angeraute Proben ebenfalls eine bessere Benetzung auf als glatte. Dies würde sich mit den Überlegungen eines Dochteffektes decken.

In der Arbeit von Kaplan et al. [17] wird der Begriff der Beschaffenheit (engl. *complexion*) geprägt. Damit wird im Fall des Kontakts zwischen schmelzflüssigem Lot und Grundwerkstoff eine durchgängige Schicht bezeichnet, die durch lokale Anpassung der (Kristall-)Struktur, Dichte und/ oder chemischen Zusammensetzung die freie Energie minimiert. Es handelt sich hierbei nicht um Benetzung (*wetting*), bei der in Abgrenzung zur *complexion* die Schicht im thermodynamischen Gleichgewicht zu den benachbarten Phasen steht.

Hauptursächlich wird die Notwendigkeit der Entfernung der Passivierungsschicht darin begründet, dass sich zwischen Lot und Grundwerkstoff starke, also metallische Wechselwirkungen ausbilden können sollen.

Tatsächlich finden sich hier aber unterschiedliche Auslegungen des Begriffs "metallisch". Wohingegen Eustathopoulos et al. [24] auf der Grundlage der Gleichung von Young-Dupré eine rein metallische Oberfläche fordern, um das Ausbilden metallischer Bindungen zu ermöglichen, so ist in praxisnäherer Literatur von sauberen Oberflächen die Rede, die möglichst oxidfrei vorliegen sollen [30]. In einer Arbeit, die sich mit der Benetzbarkeit des Stahls 1.4301 mit Wasser befasst, stellen Mantel et al. [31] fest, dass die Oberflächenenergie nicht von der Natur der Oxidschicht, sondern von der Dicke der organischen Kontaminationsschicht abhängt. Es sei diese Kontaminationsschicht, entstehend durch Handhabung der Proben an Luft, und nicht die Oxidschicht, die in erster Linie die Wechselwirkung zwischen Substrat und benetzender Flüssigkeit beeinflusse. Es kann also festgestellt werden, dass in Benetzungsstudien eine große Spannbreite an Anforderungskriterien gestellt wird, von einer absolut oxidfreien bis zu einer lediglich möglichst oxidfreien, sauberen Oberfläche.

Vakuumöfen erreichen im Vergleich zu kommerziell realisierbaren inerten Schutzgasatmosphären um Größenordnungen geringere Sauerstoffpartialdrücke. Wird jedoch von den typisch erreichbaren Drücken von 10^{-5} mbar und den damit einhergehenden Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-6} mbar ausgegangen, so muss die sogenannte Monozeit berücksichtigt werden, für die folgende Faustformel gilt:

$$t_{\text{mono}} \text{ (s)} = 1,7 \cdot 10^{-6} / p \text{ (torr)}. \quad (2.3)$$

Die Monozeit bezeichnet die Zeit, die für die Ausbildung einer Monolage einer reaktiven Gaspezies auf der Oberfläche eines Substrates vonnöten ist (z. B. [32], [33]). Mit der Umrechnung $1 \text{ mbar} \approx 1,33 \text{ torr}$ kann leicht gezeigt werden, dass diese Monozeit bei Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-6} mbar im Bereich von Bruchteilen von Sekunden liegen. Bezogen auf den Vakuumlötprozess wird also klar, dass die Wärmebehandlungen in den industriell erreichbaren Atmosphären eigentlich zu einem Aufbau der Oxidschicht und keinesfalls zu einem Abbau führen sollten. Dennoch sind Vakuumlötprozesse, wie bereits erwähnt, vielfach in Gebrauch, nach dem Stand des aktuellen Wissens muss also ein Desoxidationsmechanismus ablaufen oder der störende Einfluss

der Passivierungsschicht eingeschränkt werden.

Die Prozesse, die in Lehrbüchern und Literatur als Ursache gegeben werden, weisen jedoch teilweise Widersprüchlichkeiten auf. Bezogen auf das Vakuumlöten von Edelstählen existieren einige Theorien, die im Folgenden erläutert werden sollen.

Keller et al. untersuchen in ihrer Arbeit von 1990 [34] die Wärmebehandlung und das Benetzungsverhalten von rostfreien Stählen. Sie kommen zu dem Schluss, dass molybdänhaltige Stähle besser benetzen als andere, da die Oberflächenoxidschicht Molybdän enthält und metallisches Molybdän sehr gut benetzt. Eine Arbeit von 2008 [15] greift diese Beobachtung auf und formuliert die These, dass der Prozess, der zu oxidfreien Oberflächen führt, auf der Bildung von instabilen Suboxiden beruht. Diese instabilen Suboxide werden unter dem Einfluss geringer Drücke und hoher Temperaturen gebildet und verdampfen anschließend. So sollen Stähle, die Molybdän enthalten, auch leichter desoxidiert und damit besser benetzt werden, da sich ein instabiles Molybdän-Suboxid bildet.

Weiterhin existiert die These, dass das schmelzflüssige Lot die Oxidschicht unterwandert und dort mit dem Grundwerkstoff reagiert. Die Reaktion mit dem Grundwerkstoff führt zur Ausbildung einer ausgedehnten flüssigen Phase an der Grenzfläche Oxid-Grundwerkstoff und schließlich zum Abplatzen der Schicht. Die Unterwanderung des Oxidfilms ist diffusionsgesteuert. Diese Aussagen werden in den Arbeiten von Ambrose et al. [35] sowie McGurran et al. [36] getroffen. Weiterhin wird in der Arbeit von Ambrose et al. die Vermutung aufgestellt, dass die Bläschenbildung im verwendeten Nickel-Phosphor-Lot auf der Bildung von Kohlenstoffmonoxid beruht, das durch die Reduktion von Oxiden durch im Lot enthaltenen Kohlenstoff gebildet wird. Vermutlich aber dürfte die Wirkung auf den enthaltenen Phosphor zurückzuführen sein, der die Oberflächenoxide reduziert und dabei gasförmiges Phosphoroxid bildet.

In einer aktuellen Arbeit von Holländer et al. [37] wird der These nachgegangen, dass die Auflösung der Oxidschicht unter Schutzatmosphäre oder Vakuum auf einem Stofftransport, genauer gesagt auf Sauerstoffdiffusion beruht. Demnach stellt sich ein Sauerstoffstrom ein, um die in Kontakt stehenden Grenzflächen der drei Teilsysteme ins Gleichgewicht zu bringen. Betrachtet wurde hierbei der Fall, dass das schmelzflüssige Lot die Oxidschicht bedeckt (die drei Teilsysteme bestehen dann aus Grundwerkstoff mit entsprechender Oxidschicht und dem Lot), sowie der Fall, dass die Oxidschicht direkten Kontakt zur umgebenden (Schutzgas-)Atmosphäre hat. Es stellt sich dann durch Modellierungen heraus, dass 80 % der Degradation der Oxidschicht auf Diffusion von Sauerstoff in das Lot zurückzuführen ist. Da der Passivierungsfilm aus Eisen- und Chromoxiden besteht, wurde die Betrachtung für beide Oxide durchgeführt. Wohingegen bei einer umgebenden Temperatur von 900 °C eine Haltezeit von fünf Minuten für die völlige Degradation der Eisenoxide ausreicht, führt bei den Chromoxiden die gleiche Haltezeit bei 1200 °C zu einem Abbau von lediglich 0,4 nm. Holländer et al. hinterfragen daher, in welchem Ausmaß die Entfernung der Oxidschicht in atomarem Maßstab notwendig ist. In dem Fall, dass die Oxidschicht nicht vom Lot bedeckt, sondern mit der umgebenden Gasatmosphäre in Kontakt ist, wird der Übergang des Sauerstoffs in die Gasphase betrachtet. Bei Eisenoxiden ist eine Degradation bei einer Temperatur von 1000 °C und einem Restgehalt Sauerstoff im Inertgas von 1 ppm zu erwarten. Bei 10 ppm ist hingegen ein Aufbau der Oxide mit einer Rate von 1 nm/min

zu erwarten. Für Chromoxide ist selbst bei 1200 °C ein Restgehalt von 0,1 ppm so hoch, dass nach 500 Sekunden (83 Minuten) lediglich ein Abbau von 0,01 nm zu beobachten wäre. In der Praxis dürfte eine solch geringe Abbaurate wohl nicht messbar sein, weswegen vermutlich eher von einem Erhalt der Oxide gesprochen werden kann. Im Vergleich zwischen austenitischen und ferritischen Stählen wird herausgestellt, dass in der Regel zum Löten von ferritischen Stählen eine um 100 °C höhere Temperatur und ein geringerer Sauerstoffgehalt der Atmosphäre vonnöten ist. Als ein Aspekt werden hier unterschiedlich hohe Löslichkeiten für Sauerstoff in den jeweiligen Kristallgittern angegeben (bei 1000 °C $4,1 \cdot 10^{-4}$ wt.% für die austenitische Phase, $2,7 \cdot 10^{-4}$ wt.% für die ferritische Phase), was den Stofftransport in das Volumen behindert.

In einer Dissertation von 2019 [38] stellt Wulff die These auf, dass die Passivschichten auf der Edelstahloberfläche durch Wechselwirkung mit schmelzflüssigem Lot aufgelöst werden. Untersucht wurden austenitische Chrom-Nickel-Stähle (1.4301, 1.4571) und unterschiedliche Lote auf Kupfer-, Silber und Nickelbasis. Der Oxidabbau hänge demnach von Diffusions- und Lösungsprozessen, ein Oxidaufbau hingegen von der Wechselwirkung mit der Prozessatmosphäre ab. Das Verhältnis aus Auf- und Abbau entscheidet über die Benetzbarkeit und wird durch Zusammensetzung der Legierungen, das oberflächennahe Gefüge des Grundwerkstoffs und die Prozessatmosphäre bestimmt. Die Aussage dieser Arbeit deckt sich also mit den Thesen von Holländer et al.

Schließlich wurde in einer Arbeit von 1983 von Arata et al. [39] ein weiterer Prozess untersucht, der möglicherweise vollständig erklären kann, warum sich in Vakuumöfen Edelstähle löten lassen, auch wenn nach Gleichung 2.3 die Monozeit in der Größenordnung von Sekunden ist. Bei Wärmebehandlung von Edelstählen in Vakua von $2 \cdot 10^{-5}$ torr ($1,5 \cdot 10^{-5}$ mbar) beobachten sie ab Temperaturen von 860 °C das Benetzen von Edelstahloberflächen mit Silber-Basis-Lot. Sie korrelieren dies mit der Ausbildung tiefer Korngrenzen an der Oberfläche, die schnelle Diffusionspfade für im Volumen gelösten Kohlenstoff darstellen. Kohlenstoff diffundiert demnach an die Oberfläche, reduziert die dort auftretenden Oxide und desorbiert als Kohlenstoffmonoxid. Dieser Prozess wurde im Zusammenhang der Untersuchung des Ausgasverhaltens von Edelstahloberflächen bereits anhand der Arbeiten von Rezaie-Serej et al. [20], Outlaw et al. [21] sowie Bacher et al. [22] dargelegt. Im Kontext des Vakuumlötprozesses kann gesagt werden, dass dieser Prozess als einziger von den aufgeführten möglichen Mechanismen in der Lage ist, die Oberflächendesoxidation ab einer Grenztemperatur über eine weite Temperatur- und Materialspanse zu erklären. Kohlenstoffdiffusion ist zunächst thermisch aktiviert; tritt dann eine lokale Änderung des chemischen Potentials auf, kommt es zu einem gerichteten Strom (1. Ficksches Gesetz). Sofern durch einen abgesenkten Sauerstoffpartialdruck die Neuoxidation zumindest eingedämmt werden kann, ist es wahrscheinlich, dass dieser Prozess zu einer oxidfreien Oberfläche führt.

In einer Arbeit von 1991 untersuchen Sakamoto et al. [40] den Einfluss von unterschiedlichen Atmosphären beim Löten von Edelstählen. Die betrachteten Atmosphären sind Hochvakuum ($p \sim 10^{-5}$ mbar) und Grobvakuum mit 0,1 torr (0,13 mbar) mit Argon-Durchfluss (mit und ohne vorherige Kammerreinigung durch Ausheizen). Für alle drei Atmosphären erzeugen Wärmebehandlungen (1150 °C mit einer Haltezeit von 30 min) des Stahls 1.4301 eine metallisch blanke Oberfläche, wobei insbesondere bei Hochvakuum eine Abhängigkeit von der Temperatur

zu beobachten ist. So wird bis einschließlich 750 °C der Oxidfilm an der Oberfläche aufgebaut, der sich durch eine bräunlich-blaue Farbe manifestiert, zu dessen Abbau es ab 900 °C kommt und so die metallisch blanke, unverfärbte Oberfläche erzeugt wird. Ein aluminiumhaltiger Stahl (ca. 0,9 wt.% Aluminium) bildet in der Argon-Großvakuumatmosphäre ca. 1 µm dickes Aluminium-Chromoxid an der Oberfläche aus, was unter Hochvakuumbedingungen nicht der Fall ist. Die Autoren verweisen auf eine Arbeit von 1983 von Lugscheider et al. [41], bei der beobachtet wurde, dass die Verflüchtigung von volatilen Aluminium-Suboxiden unterdrückt wird, wenn keine Vakuumbedingungen herrschen, sondern Großvakuum mit Argondurchfluss. Die Bildung der Suboxide entsteht durch Reduktion der stabilen Oxide durch Kohlenstoff aus dem Volumen. Weiterhin untersuchen Sakamoto et al. einen titanhaltigen Stahl unter den gleichen Bedingungen wie die beiden Stähle zuvor. Nach Wärmebehandlung bildet sich an der Oberfläche vermehrt Titanoxid, worunter sich Titankarbide anreichern. Weder der titanhaltige, noch der aluminiumhaltige Stahl waren unter allen betrachteten Atmosphären oxidgefrei und metallisch blank. Sakamoto schließt aus allen Ergebnissen, dass das Absenken des CO-Partialdrucks der umgebenden Atmosphäre zu einer leichteren Reduktion der Oberflächenoxide führt. Diese These wird gestützt durch allgemeine Betrachtungen thermischer Desorption, wie z. B. zu finden in [42], in der die Desorption, resultierend als Netto-Desorption aus De- und erneuter Adsorption, abhängig von der Zahl der beteiligten Teilchen und damit vom Dampfdruck sei.

In der Arbeit von Kozlova et al. [15] wird der CO-Reduktions-Prozess anhand von thermodynamischen Modellierungen gestützt. Durch Variation des Titangehalts in der Berechnung der Aktivität von Kohlenstoff wird deutlich, dass, je höher der Titangehalt ist, desto geringer ist der sich ausbildende CO-Partialdruck. Dies liegt daran, dass Titan vorzugsweise mit Kohlenstoff unter Bildung von Karbiden reagiert und Kohlenstoff somit nicht mehr für den Reduktionsprozess zur Verfügung steht. In der Untersuchung der Benetzung von Edelstahloberflächen mit Silber-Kupfer-Eutektikum kommen sie ähnlich wie Arata et al. zu dem Schluss, dass Benetzung ab einer kritischen Temperatur von 860 °C einsetzt, korrelieren dies aber nicht weiter mit der Ausbildung von Korngrenzen an der Oberfläche. Es wurden Heizrampen gefahren, bei denen die Temperatur von 860 °C innerhalb von ca. 15 Minuten erreicht und für weitere 30 Minuten gehalten wurde. Mit Erreichen der Maximaltemperatur setzt ein abruptes Abfallen des Kontaktwinkels von über 120° auf ca. 50° ein, das mit der Oberflächendesoxidation korreliert wird. Ein darauffolgendes, stetigeres Abfallen auf 40° nach weiteren 5 Minuten Haltezeit bei 860 °C wird durch eine Legierungsbildung zwischen Lot und Stahl erklärt, die zu einer teilweisen Auflösung der Stahloberfläche führt.

Abschließend kann der CO-Reduktionsmechanismus mit der folgenden Gleichung zusammengefasst werden:



Hierbei wird ein Metalloxid der Zusammensetzung M_xO_y durch den im Volumen gelösten Kohlenstoff (gekennzeichnet durch eckige Klammern) reduziert, was zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid CO und reinem Metall M führt.

2.3. Zusammenfassung und Forschungsbedarf

In den vorherigen Abschnitten wurden rostfreie Stähle und deren Wärmebehandlungen näher beleuchtet. Insbesondere wurde am Beispiel des Vakuumlötens eine Füge-technik und deren prozesstechnische Schwierigkeiten erklärt.

Vakuumlöten heißt automatisch wärmebehandeln, heißt also auf Gefüge und Oberflächenzusammensetzung Einfluss nehmen. Wie genau dieser Einfluss jedoch aussieht, kann auf der Grundlage des bestehenden empirischen Wissens jedoch bestenfalls erraten werden.

Für einen erfolgreich ablaufenden Lötprozess muss das flüssige Lot den Werkstoff bedecken können. Ist die Benetzung jedoch wirklich nur dann möglich, wenn die Oberfläche des Werkstoffs komplett oxidfrei vorliegt? Der wahrscheinlichste, da einfachste Prozess, der unter Hochvakuumbedingungen zu einer oxidfreien Oberfläche führen kann, beruht auf der Reduktion der Oxidschicht durch Kohlenstoff. Zu welchem Grad muss die Oxidschicht aber nun entfernt werden? Wie groß ist der Einfluss der Oberflächenstruktur, wie etwa der Duchteffekt tiefer Korngrenzen?

In dieser Arbeit werden zwei Edelstähle miteinander verglichen, von denen der eine gängigerweise durch Vakuumlöten gefügt wird, der andere nicht.

Durch den Vergleich der beiden Stähle sollen Antworten auf die folgenden Fragen gefunden werden:

- Lässt sich der eine Edelstahl löten, weil seine Oberfläche komplett oxidfrei vorliegt? Oder liegt nur eine ausreichend oxidfreie Oberfläche vor?
- Lässt sich dieser Edelstahl löten, weil seine Oberfläche auf anderem Wege die Benetzung fördert?
- Lässt sich der andere Edelstahl nicht löten, weil er nicht oxidfrei vorliegt?
- Welche Vorgänge laufen ggf. an der Oberfläche ab, die den Lötprozess verhindern?

3. Probensystem und Präparation

3.1. Das Probensystem - verwendete Stähle

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche rostfreie Stähle verwendet, die Grundwerkstoffe mit den Werkstoffnummern 1.4301 und 1.4762 (im Folgenden werden die Werkstoffnummern als Bezeichnung verwendet). Diese Stähle unterscheiden sich grundlegend in ihrem Lötverhalten. Während 1.4301 gängigerweise durch Vakuumlöten zu fügen ist, ist 1.4762 prozesstechnisch wesentlich anspruchsvoller und wird kaum gelötet.

In Kapitel 2 wurden Forschungsergebnisse zu und Anwendungsgebiete dieser Stähle erläutert, im Folgenden werden in den Tabellen 3.1 und 3.2 die Sollzusammensetzungen in Atom- und Gewichtsprozent ¹ angegeben. Alle Anteile stellen die laut Herstellerangaben ([43], [44]) maximalen zulässigen Mengen dar.

Tabelle 3.1.: Legierungsbestandteile in Atom- und Gewichtsprozent von 1.4301.

Legierungselemente	Fe	Cr	C	O	Ni	Mn	Si	N	P	S
Konzentration [at.%]	64,9	20,5	0,3	0	9,8	2,0	2,0	0,4	0,08	0,05
Konzentration [wt.%]	66,8	19,5	0,07	0	10,5	2,0	1,0	0,1	0,045	0,03

Tabelle 3.2.: Legierungsbestandteile in Atom- und Gewichtsprozent von 1.4762.

Legierungselemente	Fe	Cr	C	O	Al	Mn	Si	P	S
Konzentration [at.%]	66,1	26,4	0,5	0	3,3	1,0	2,6	0,07	0,02
Konzentration [wt.%]	69,7	26,0	0,12	0	1,7	1,0	1,4	0,04	0,015

1.4301 ist ein weit verbreiteter Edelstahl, der im Alltag und Industrie vielfach Anwendung findet. Die Kennzeichnung 18/10, die auf vielen Haushaltsgegenständen zu finden ist, bezieht sich auf den Chrom- bzw. Nickelmassegehalt und bezeichnet daher diesen Edelstahl.

Ferritische Stähle wie 1.4762 sind in der Herstellung meist kostengünstiger, da kein Nickel hinzulegiert werden muss, und werden oft in Hochtemperaturanwendungen wie Abgasrohren oder in Feststoff-Brennstoffzellen verwendet, wo ihr guter Korrosionsschutz zum Tragen kommt [14].

¹Die Umrechnung von Gewichtsprozent (wt.%) in Atomprozent (at.%) ist bei Stoffmengenanteil x_i , Molmasse M_i und Gewichtsanteil w_i eines Elements i wie folgt gegeben: $x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum_j w_j/M_j}$; analog dazu $w_i = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum_j x_j \cdot M_j}$.

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die beiden Stähle grundlegend in ihrem Lötverhalten. Um nicht nur zu beleuchten, was bei einem gescheiterten Lötprozess vonstatten geht, sondern auch bei einem gelungenen, werden die beiden Stähle direkt miteinander verglichen. Durch den Abgleich können Rückschlüsse auf ablaufende Prozesse gezogen werden, was wiederum die Vorgänge beim Lötprozess offenlegen soll. Hierzu wurden beide Stähle Wärmebehandlungen unterzogen, deren Durchführung im nächsten Abschnitt erklärt wird.

3.2. Präparation

Um den Lötprozess im Labormaßstab nachstellen zu können, ist die Kontrolle über die Proben-temperatur und den umgebenden Druck wichtig. Hierfür wurden in einer kontrollierbaren Atmosphäre zwei verschiedene Methoden für Wärmebehandlungen benutzt, die nachfolgenden Abschnitt erläutert werden: Elektronenstoßheizung und ein BoralectricTM-Heizelement. Die Kontrolle der Atmosphäre ist durch eine an die Analyse- und Reaktionskammer angeschlossene Reaktionskammer ermöglicht, schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Sie ermöglicht den direkten Transfer zur Analyse- und Reaktionskammer (*in situ*, also ohne äußeren Kontakt). Im Inneren der Reaktionskammer ist keine Apparatur verbaut, die bei höheren Drücken (oberhalb von 10^{-5} mbar) oder reaktiven Gasen Schaden nehmen könnte - im Gegensatz zur Analyse- und Reaktionskammer. So war es im Verlauf dieser Arbeit möglich, den Umgebungsdruck der Wärmebehandlung von 10^{-8} – 10^{-5} mbar zu variieren und den Effekt auf die Oberflächenzusammensetzung ohne äußeren Einfluss zu untersuchen.

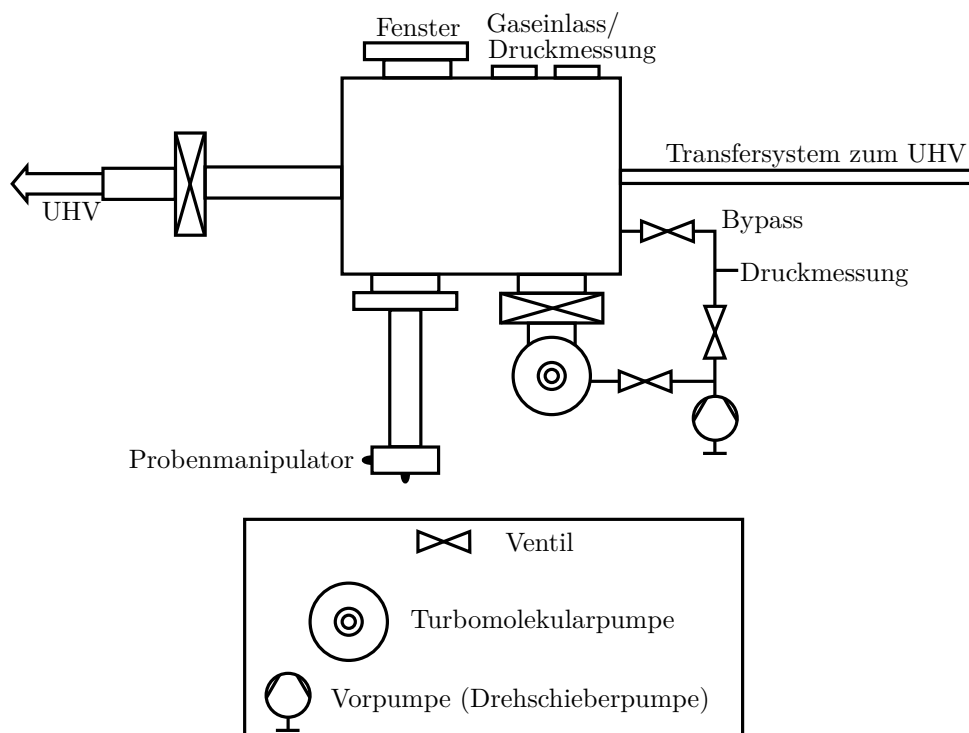


Abb. 3.1.: Aufbau der Reaktionskammer

Wärmebehandlungen wurden in verschiedenen Atmosphären durchgeführt, von 10^{-8} – 10^{-5} mbar. Die Maximaltemperaturen variierten von 700–1200 °C und wurden zehn Minuten gehalten. Der

Aufheizvorgang erfolgte im Zeitrahmen von 15–30 Minuten.

3.2.1. Elektronenstoßheizung



Abb. 3.2.: Verwendeter Probenhalter aus Molybdän mit integriertem Heizfilament aus Wolfram.

In der Ultrahochvakuumkammer, in der auch mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (siehe Abschnitt 4.1.) die Zusammensetzung der Probenoberfläche ermittelt werden kann, werden eigens angefertigte Probenhalter aus Molybdän verwendet. Ein solcher Probenhalter ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Im Halter ist ein wendelförmiges Filament aus Wolfram integriert, durch das im ersten Schritt der Elektronenstoßheizung Strom fließt. Aufgrund der Abstrahlung von der Heizwendel führt dies bei den meisten Proben zu einer Erwärmung auf etwa 600–700 °C. Wird im zweiten Schritt nun zwischen Probe und Filament ein Potential angelegt, das die Elektronen zur Probe hin beschleunigt, so führt dies durch Stöße an der Unterseite der Probe zu einer weiteren Erwärmung. Temperaturen von ca. 1200 °C sind mit dieser Technik möglich. In dieser Arbeit wurden Filamentströme bis zu 4,5 A verwendet. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Pyrometers (Typ IMPAC 140) mit einem angenommenen Emissionsgrad von $\varepsilon = 20\%$ gemessen.

3.2.2. Boralectric™-Heizelement

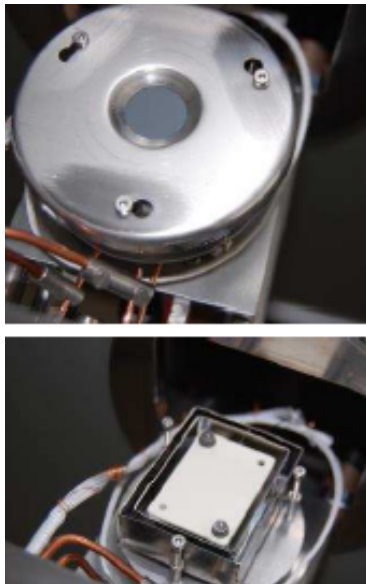


Abb. 3.3.: Heizelement und Probenaufnahme des MGT.

In dieser Arbeit wurden zwei Boralectric™-Heizelemente verwendet. Eines davon wurde neben dem zuvor beschriebenen Molybdän-Halter mit Elektronenstoßheizung für Wärmebehandlungen in der Reaktionskammer genutzt. Dies ist insbesondere bei den höheren Drücken von Interesse, da das Wolfram-Filament nur für Drücke unterhalb von 10^{-7} mbar ausgelegt ist. Das zweite Heizelement ist einem Apparat verbaut, in dem Massenspektren als Funktion der Temperatur aufgenommen werden können, einer Multigas-Analyse mit Thermischer Desorption (MGT) von Hositräd. Auf diese Weise konnte das temperaturabhängige Desorptionsverhalten beider Stähle untersucht werden. Massenspektrometrie wird am Beispiel der Quadrupolmassenspektrometrie im Kapitel 4 erklärt.

Das Heizelement besteht aus einer Keramik, pyrolytischem Bornitrid (PBN). Diese zeichnet sich durch geringes Ausgasen auch bei hohen Temperaturen aus und wird z. B. auch als Effusionszelle in der Molekularstrahlepitaxie verwendet. In diese Keramik wird eine Schicht aus pyrolytischem Graphit eingebettet. Dieses ähnelt Graphen, weist jedoch zwischen den Schichten kovalente Bindungen auf. Entlang der Schichtebenen ist pyro-

lytisches Graphit wärme- und stromleitend. Mit diesen Heizelementen können in weitgefassten Druckbereichen Temperaturen bis zu 1500 °C erreicht werden. In Abbildung 3.3 ist die Probenaufnahme des MGT abgebildet. Das Heizelement ist einer sogenannten *heater stage* eingebaut, auf die die Proben gelegt werden. Um den guten Kontakt der Probe mit dem Heizelement zu gewährleisten, wird sie von oben mit einer Halterung aus Molybdän gesichert, die eine kreisförmige Öffnung aufweist. Durch diese Öffnung hindurch gelangen die desorbierenden Gasspezies in eine trichterförmige Durchführung und von dort schließlich in die Analysekammer mit dem Quadrupol-Massenspektrometer.

3.2.3. Vakuumlötofen

Der am Forschungsstandort der Arbeitsgruppe Prof. K. Möhwald in Witten befindliche Vakuumlötofen ist vom Typ MOV243T der Firma PVA TePla AG, siehe Abbildung 3.4. Es handelt sich um einen Chargenofen, der für verschiedenste Temperaturbehandlungen im Vakuum verwendet wird (Vergütung, Hart- und Hochtemperaturlöten und andere). Eine integrierte Argon-Schnellkühlung ermöglicht hohe Abkühlraten. Der Ofen ist für eine maximale Temperatur von 1400 °C ausgelegt und weist bei 1000 °C eine Temperaturhomogenität im Nutzraum von ± 5 K auf. Der Nutzraum beträgt 20 l bei Abmessungen von 200 x 200 x 500 mm³. Die Heizleistung beträgt 40 kVA [45].



Abb. 3.4.: In der Arbeit verwendeter Lötofen.

4. Analytik

In Abhängigkeit von Fragestellung und gewünschter Information wurden in dieser Arbeit unterschiedliche Analysemethoden verwendet, die in Abbildung 4.1 graphisch zusammengefasst sind.

Soll die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche erfasst werden, kommen die elektronenspektroskopischen Methoden XPS (**X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) und AES (**A**uger **E**lectron **S**pectroscopy) infrage, die jeweils nur einige Nanometer Informationstiefe aufweisen. Mit mehreren Mikrometern Informationstiefe hingegen lässt EDX (**E**nergy **D**ispersive **X**-Ray Spectroscopy) Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Probenvolumens zu.

Um den Lötprozess im Lötöfen nachzustellen, wurden Proben, wie im Abschnitt zuvor erläutert, Wärmebehandlungen unterzogen. Dabei desorbierende Gasspezies konnten mittels QMS (**Q**uadrupol**m**assenspektrometrie) analysiert werden.

Schließlich wurden bildgebende Verfahren angewandt, um (elektronen-)optische Beschaffenheit der Proben zu erfassen. Hierfür wurden einerseits REM (**R**asterelektronen**m**ikroskopie) sowie konfokale Laserrastermikroskopie (CLSM, **C**onfocal **L**aser **S**canning **M**icroscopy) verwendet.

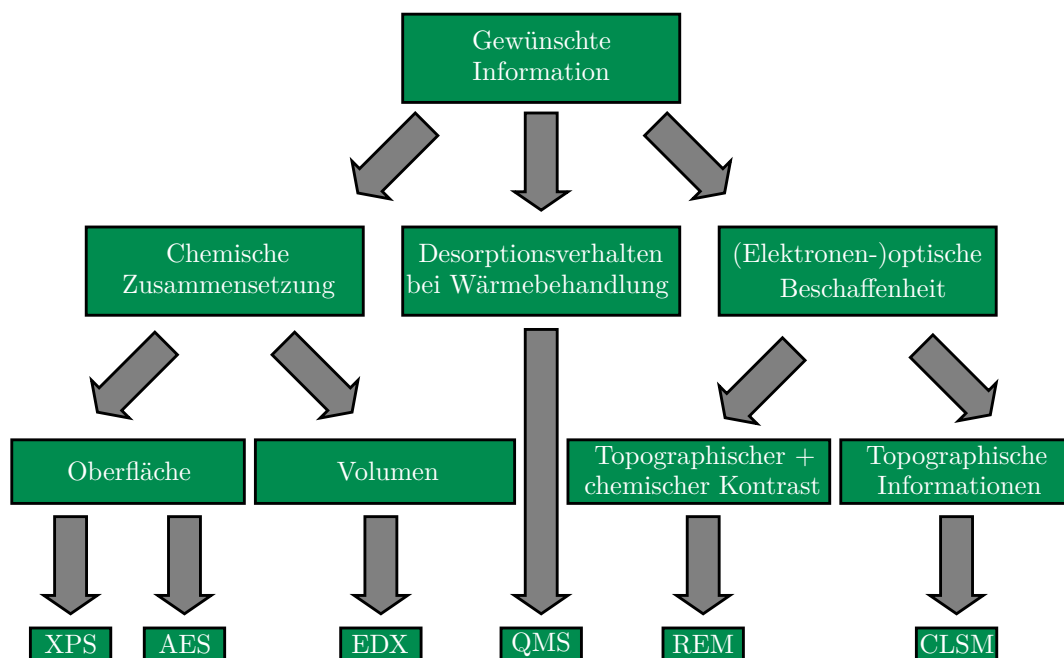


Abb. 4.1.: Übersicht der verwendeten Analysemethoden.

4.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

4.1.1. Allgemeines Prinzip

Die folgenden Erläuterungen sind im Wesentlichen [32] entnommen. XPS ist eine Methode für die chemische Analyse von Oberflächen, die auf dem äußeren Photoeffekt beruht. Trifft Röntgenstrahlung auf die Probe, so werden in den Atomen Elektronen ausgelöst. Die Bindungsenergie E_B dieser herausgelösten Elektronen hängt mit der Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung $h \cdot \nu^1$, der kinetischen Energie E_{kin} beim Eintreffen im Analysator und der Austrittsarbeit ϕ_A zusammen, nach Gleichung 4.1 [32]:

$$E_B = h \cdot \nu - (E_{\text{kin}} + \phi_A). \quad (4.1)$$

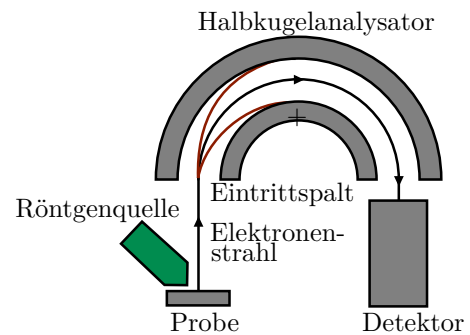


Abb. 4.2.: Schematische Darstellung von XPS.

Alle vorliegenden Energien sind in Abbildung 4.3 schematisch zusammengefasst. Die Strahlungs-

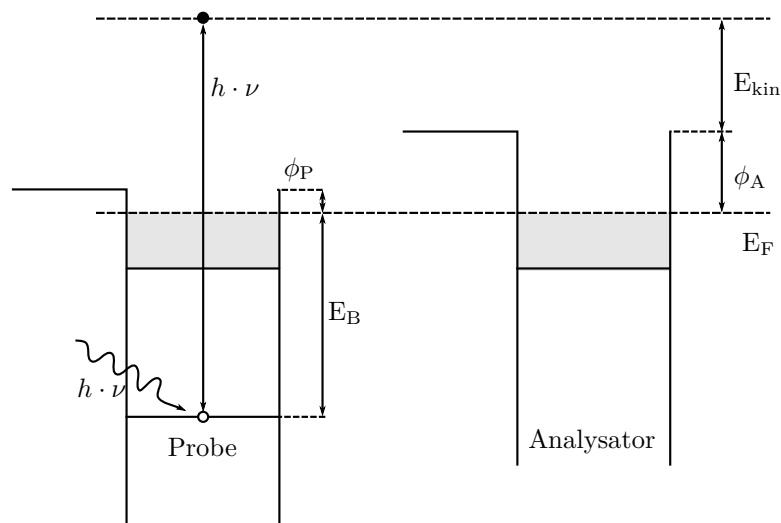


Abb. 4.3.: Zusammenhang der vorliegenden Energien beim Austritt des Photoelektrons aus der Probe und beim Übergang in das Spektrometer.

energie $h \cdot \nu$ wird durch die gewählte Röntgenstrahlung festgelegt (also z. B. Synchrotronstrahlung oder charakteristische Strahlung von Magnesium, Aluminium oder Kupfer – Mg K_α , Al K_α oder Cu K_α) und ϕ_A bezeichnet Austrittsarbeit des Analysators. Das Prinzip von XPS ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Wird das Elektron mit der Strahlungsenergie $h \cdot \nu$ angeregt,

¹ $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js bezeichnet das Planck'sche Wirkungsquantum, das Energie und Frequenz einer Strahlung miteinander verknüpft. In quantenmechanischen Berechnungen kommt statt der Frequenz f auch oft die Kreisfrequenz ω vor, für deren Verknüpfung mit der Strahlungsenergie das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum eingesetzt wird: $\hbar = h/2\pi$.

so gilt für seine kinetische Energie im Vakuum:

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_{\text{B}} - \phi_{\text{P}}, \quad (4.2)$$

da es zunächst die Austrittsarbeit der Probe ϕ_{P} überwinden muss. Probe und Analysator sind jedoch leitend verbunden, sodass sich die Ferminiveaus einander angleichen. Soll das Elektron nun also in den Analysator eintreten, so muss auch die Austrittsarbeit des Analysators berücksichtigt werden. Es wird ersichtlich, dass sich die im Analysator messbare kinetische Energie nun also nochmals um die Differenz der Austrittsarbeiten verringert, sodass gilt:

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_{\text{B}} - \phi_{\text{P}} - (\phi_{\text{A}} - \phi_{\text{P}}) = h \cdot \nu - E_{\text{B}} - \phi_{\text{A}}. \quad (4.3)$$

Umstellen nach E_{B} liefert genau den Zusammenhang, der in Gleichung 4.1 vorweg genommen wurde. XPS ist also eine Analysemethode, die direkten Rückschluss auf den Bindungszustand des Elektrons erlaubt. Die Austrittsarbeit des Analysators ist eine fixe Größe (ca. 4 – 5 eV), die experimentell ermittelt werden kann (etwa, indem man die Energieskala bei Referenzproben wie Silber oder Nickel beim Ferminiveau auf Null setzt). Gleichung 4.1 gilt streng genommen nur für leitende Proben, bei denen sich die Ferminiveaus von Probe und Spektrometer angleichen. Bei isolierenden Proben oder durch Aufladungseffekte ist das Ferminiveau nicht mehr klar definiert und die Energieskala verschiebt sich. In der Praxis wird dies meist durch Vergleich mit Referenzsignalen wie adsorbiertem Kohlenstoff C 1s bei 284,6 eV ausgeglichen.

4.1.2. Bestandteile eines Spektrums

Untergrund

Beim Austreten aus der Probe durchlaufen die Elektronen Streuprozesse, die auch inelastisch sein können. Je mehr inelastische Stöße die Elektronen erfahren, desto mehr kinetische Energie verlieren sie. Dies führt zu einem zu höheren Bindungsenergien (also niedrigeren kinetischen Energien) hin stetig anwachsenden Untergrund [32].

Elementspezifische Signale

Die herausgelösten Elektronen besitzen nach Gl. 4.1 eine spezifische Bindungsenergie. Diese Bindungsenergie ist von dem Bindungszustand abhängig, den das Elektron vor dem Austreten inne hatte. Verschiedene Elemente besitzen verschiedene Bindungsenergien, ebenso ist entscheidend, aus welchem Energieniveau oder Orbital das Elektron herausgelöst wurde. Diese verschiedenen Energiezustände innerhalb eines Atoms werden durch die Quantenzahlen n, l, m beschrieben (siehe [46], [47]).

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ist die Hauptquantenzahl. Sie gibt die Schale an. Im vereinfachten Bohrschen Atommodell entspricht n den Energieniveaus im Atom, wobei $n = 1$ das tiefste, dem Kern am nächsten liegende Niveau ist.

Als Nebenquantenzahl oder Bahndrehimpulsquantenzahl wird $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ bezeichnet. l beschreibt innerhalb einer Schale den Betrag $|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ des Bahndrehimpulses des Elektrons. Zusammen mit der magnetischen Quantenzahl m_l legt l die Form des Orbitals fest, also die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons. In der Literatur werden oft bildliche Darstellungen dieser räumlichen Verteilungen dargestellt, diese entsprechen den sogenannten Isoflächen. Isoflächen sind räumliche Funktionen, die ein Volumen solcherart einschließen, dass mit einer hohen Wahrscheinlichkeit, z. B. 90 %, das Elektron innerhalb dieses Volumens aufzufinden ist. Historisch werden den Werten von l auch die Buchstaben s, p, d, f, g, \dots zugeordnet, die den alten Bezeichnungen von Spektrallinien entsprechen, etwa s , "sharp" für $l = 0$, p , "principal" für $l = 1$ etc [47]. Da l die Werte von 0 bis $n - 1$ annehmen kann, existieren für jede Schale n auch n Unterschalen.

Die Magnetquantenzahl m_l beschreibt die Neigung des Bahndrehimpulsvektors. m_l kann die Werte $-l, -(l-1), \dots, 0, \dots, l-1, l$ annehmen, also können pro Unterschale l $2l + 1$ Orbitale existieren. Pro Schale n führt dies also zu einer Anzahl von $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n \cdot \frac{1+2(n-1)+1}{2} = n^2$ Orbitalen pro Schale. Die $2l + 1$ möglichen Werte für m_l pro gegebenen l entsprechen einer Richtungsquantelung.

Pro Orbital können aufgrund des Pauliprinzipis nur zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin $m_s = \pm \frac{1}{2}$ vorliegen. Bei leichteren Atomen genügt diese Berücksichtigung. Bei schwereren Atomen tritt hingegen die sogenannte Spin-Bahn-Wechselwirkung auf, sodass bei einer Unterschale $n > 1, l > 0$ die Energie zweifach aufgespalten wird, je nach dem Wert des Gesamtdrehimpulses $j = l \pm \frac{1}{2}$. Die magnetische Quantenzahl m_j kann demnach $2j + 1$ Werte $m_j = -j, \dots, j$ annehmen, die als Index an das Symbol für nl angehängt werden, z. B. $2p_{3/2}$.

Da jeder dieser Zustände, die durch n, l, m bestimmt sind, eine bestimmte Energie besitzt, können aus den Zuständen herausgelöste Elektronen wieder zugeordnet werden und erlauben daher die Bestimmung des emittierenden Atoms und Atomorbitals. Werden als Funktion der Energie nun Elektronen detektiert und gezählt, so ergeben sich zu den entsprechenden Energien Signale, die einen Fingerabdruck der emittierenden Atome darstellen. Wie zuvor beschrieben erscheinen diese Signale über einem stetig wachsenden Untergrund. Die angeregten Zustände, die zur Emission des Elektrons führen, besitzen eine Lebensdauer τ , was aufgrund der Energie-Zeit-Unschärfe $\Delta E_0 \cdot \tau = h$ mindestens eine Verbreiterung ΔE_0 des Signals nach sich zieht. Diese Verbreiterung entspricht einer Cauchy-Verteilung, was bedeutet, dass die Form des Signals einem Lorentz-Profil folgt. Bei einer typischen Lebensdauer von 10^{-14} s entspricht dies einer Linienbreite von 0,4 eV, die man z. B. beim Signal für Silber Ag $3d_{5/2}$ mindestens nachweisen kann. Da aber die Detektion der Elektronen eine Wechselwirkung zwischen Elektron und Spektrometer erzwingt, führt dies zu einer zusätzlichen, gaußförmigen Verbreiterung. Ebenso führen in kristallinen Materialien Gitterschwingungen zu einer geringen Gauß-Verbreiterung. In der Regel werden Signale in einem XP-Spektrum daher mit einer Faltung aus Gauß- und Lorentzprofil angepasst, um Verbreiterungen Rechnung zu tragen [32].

Die Intensität des Signals kann durch Bestimmung der Fläche unter dem Signal ermittelt werden. Nach der Korrektur um einen elementspezifischen Faktor, dem Streuquerschnitt, der die Wechselwirkung des Röntgenstrahls mit dem Orbital im Bezug auf das Kohlenstoff 1s-Orbital

beschreibt, erhält man die korrigierte Intensität. Zum Auswerten der Stöchiometrie werden aus diesen korrigierten Intensitäten relative Anteile berechnet.

Weitere Spektrumsbestandteile

Beim Auslösen von Elektronen ins Vakuum können auch Augerelektronen erzeugt werden, die einen Beitrag zum Spektrum geben (siehe Abschnitt 4.2). Bei Augerelektronen ist die kinetische Energie nur von den elementspezifischen Energieabständen zwischen den verschiedenen Schalen abhängig. Wird also bei der Aufnahme eines XP-Spektrums eine andere Anregungsenergie verwendet, so verschiebt sich die Lage der Augerpeaks im Spektrum, das im Allgemeinen nach der Bindungsenergie aufgetragen wird. Häufig kommen Signale von Kohlenstoff oder Sauerstoff vor.

Weiterhin kommen sogenannte Satellitenpeaks vor. Wird die anregende Röntgenstrahlung, z. B. Al K_α oder Mg K_α , nicht monochromatisiert, so treten neben der Hauptlinie $K_{\alpha 1,2}$ auch Nebenlinien wie $K_{\alpha 3,4}$ auf. Diese besitzt ca. 10 % der Intensität der Hauptlinie und ist um mehrere eV verschoben, was zum Auftreten von kleineren Signalen bei niedrigeren Bindungsenergien führen kann.

Plasmonenverluste schließlich entsprechen der Wechselwirkung des austretenden Elektrons mit kollektiven Elektronenschwingungen.

4.1.3. Aufnahme und Auswertung eines Spektrums

Um ein Spektrum aufnehmen zu können, müssen Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie detektiert und gezählt werden, um nach Gleichung 4.1 auf die Bindungsenergie schließen zu können. Die Detektion erfolgt z. B. mit einem Channeltron, bei dem das Eintreffen eines Elektrons einen detektierbaren Stromstoß erzeugt und so eine verwertbare Zählrate an das Computersystem weitergegeben werden kann.

Um Elektronen als Funktion ihrer Energie zählen zu können, muss vor der Detektion der Elektronen ein Filtereffekt für die Energie vorhanden sein, also eine beliebig variierbare Durchlassbedingung. Nur Elektronen einer bestimmten Energie können die Sollpfade solcher Filter durchlaufen. Mit zeitlich variierter Durchlassbedingung wird im Verlauf einer Messung das komplette Energiespektrum abgedeckt. Es existieren einige Ausführungen solcher Filter, der für XPS gebräuchlichste ist der sogenannte Halbkugelanalysator (HKA).

Der HKA besteht aus zwei konzentrischen Halbkugelschalen mit Radien R_1 , R_2 , was bei Anlegen verschiedener Spannungen V_1 , V_2 zu einem Kondensatorfeld zwischen den Kugelschalen führt. Durch Festlegen der Potentialdifferenz wird die Durchlassbedingung fixiert. Da ein Elektron mit einer gewissen kinetischen Energie durch das Feld zwischen den Halbkugeln eine Kreisbahn durchlaufen muss, ergibt sich die Durchlassbedingung durch das Gleichsetzen von Zentripetalkraft und der durch das Feld ausgeübten Kraft.

Für ein Elektron, das den HKA passieren muss, ergibt sich für seine kinetische Energie E_{kin}

folgende Bedingung:

$$E_{\text{kin}} \cdot \underbrace{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right)}_{:=1/k_s} = \frac{1}{k_s} \cdot E_{\text{kin}} = e \cdot (V_2 - V_1). \quad (4.4)$$

Nach Gleichung 4.4 ist die kinetische Energie E_{kin} direkt proportional zur angelegten Potentialdifferenz, mit einem Proportionalitätsfaktor k_s , der von den Radien des Analysators abhängt.

Als relative Energieauflösung wird das Verhältnis aus Passenergie E und absoluter Auflösung ΔE definiert. Auf der Grundlage dieser relativen Auflösung werden zwei Betriebsmodi für den HKA unterschieden:

- Konstante Retardierung (*fixed retard ratio*, FRR) und
- Konstante Transmission (*fixed analyzer transmission*, FAT).

Die sogenannte Retardierung besteht aus einem elektronischen Linsensystem, das die Elektronen auf den Eintrittspalt des Analysators abbildet. Diese Abbildung bewirkt eine Reduzierung der Energie der Elektronen auf die Passenergie des Analysators, die wiederum von den angelegten Spannungen abhängt. Im FRR-Modus wird das Verhältnis $\Delta E/E$ konstant gehalten. Ist der Wert dieses Verhältnisses beispielsweise 2 %, so liefert eine Passenergie von 100 eV eine absolute Auflösung von 2 eV, was für Übersichtsspektren ausreichend ist. Im FAT-Modus hingegen wird die absolute Auflösung ΔE konstant gehalten.

Ist die Passenergie klein (bis z. B. 20 eV), so gelangen nur wenige Elektronen pro Durchlauf durch den Analysator, deren energetische Auflösung jedoch gut ist. Dies ist die Vorgehensweise, um kleine Energiebereiche präzise darzustellen, etwa jeweils nur ein Signal eines Elements in einem ca. 20–50 eV breiten Energieintervall. Dies wird Detailspektrum genannt. Wegen der kleinen Zählrate (nur wenige Elektronen erfüllen jeweils die Durchlassbedingung) werden meist mehrere dieser Teilbereichsspektren hintereinander aufgenommen und gemittelt. Mit Detailspektren können Aussagen über die beim Element vorliegenden chemischen Spezies getroffen werden. Geht ein Atom eine chemische Bindung ein, so ändert sich für das einzelne Elektron das Gesamtpotential, dessen Wirkung es erfährt. Diese Änderung bewirkt eine Änderung der Energie, den sogenannten *chemical shift*. Liegt ein Signal eines Elements in guter Energieauflösung vor, so ist es möglich, voneinander getrennte Spezies anzupassen. Jede dieser Spezies folgt einer Gauß-Lorentz-Verteilung, werden also zwei oder mehr Spezies angepasst, müssen sie eine einhüllende Kurve bilden, die genau dem Verlauf des Elementsignals folgt. Dieser Vorgang wird als *fitten* bezeichnet, vom englischen *fit* für Anpassung. In dieser Arbeit wurde allerdings zumeist auf die Verwendung von Detailspektren verzichtet und für tiefer gehende Informationen zur Vorgehensweise sei daher auf entsprechende Fachliteratur verwiesen (z. B. [32]).

Bei einer großen Passenergie (ca. 80–200 eV) können in kurzer Zeit Übersichtsspektren aufgenommen werden, die den ganzen für die Quelle möglichen Bindungsenergiebereich abdecken; im Regelfall also 0–1200 eV Bindungsenergie. Die Auflösung dieser Spektren ist nicht ausreichend, um wie bei Detailspektren in den einzelnen Peaks der Elemente Aussagen über die vorliegenden

Spezies treffen zu können; signifikante *chemical shifts* werden jedoch erkannt und die Gesamts-tochiometrie der Probenoberfläche kann ermittelt werden.

Da die kinetische Energie eines Röntgenphotoelektrons maximal den Wert der Strahlungsenergie annehmen kann, liegt die mittlere freie Weglänge des Elektrons in einem Festkörper im Nanometerbereich. Elektronen können somit nur aus einer wenige Nanometer dicken Schicht an der Oberfläche emittiert werden, ohne ihre gesamte Energie durch Stöße abzugeben. Dies macht XPS zu einer oberflächensensitiven Methode [48].

Die in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wurden mit Hilfe der Software CasaXPS (Version 2.3.16) ausgewertet.

4.2. Augerelektronenspektroskopie (AES)

Im Gegensatz zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie, bei der durch Einstrahlung von Röntgenstrahlung Elektronen emittiert werden, wechselwirkt bei der Augerelektronenspektroskopie die Probe mit einem Primärelektronenstrahl, dessen Energie im Bereich von 5–15 keV liegt.

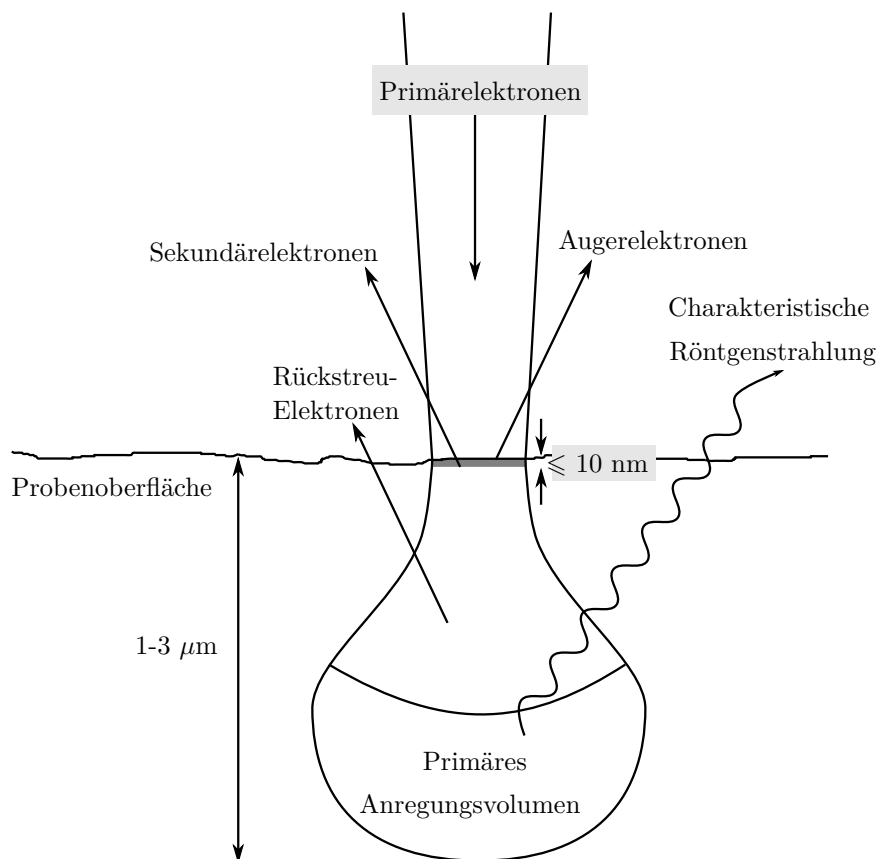


Abb. 4.4.: Wechselwirkung einer Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl, angepasst nach [49].

Da die Wechselwirkung mit Primärelektronen auch für EDX und REM von Relevanz ist, soll an dieser Stelle näher darauf eingegangen werden.

Beim Auftreffen eines hochenergetischen Elektronenstrahls mit Energien von 5–15 keV bildet sich im Probenvolumen eine charakteristische Wechselwirkungszone aus, die tränen- oder birnenförmig ist und daher manchmal auch als Streubirne bezeichnet wird.

Diese Zone ragt abhängig von der Energie des Primärelektronenstrahls zwischen 1–3 μm in das Probenvolumen hinein und ist in der Tiefe in unterschiedliche Bereiche aufgeteilt, wie in Abbildung 4.4 dargestellt. Die untere Hälfte der Zone ist der Bereich der primären Anregung, hier wird die charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt, die bei EDX detektiert wird (siehe Abschnitt 4.3). In der oberen Hälfte werden die sogenannten Rückstreuielektronen erzeugt, deren Energien im Größenordnungsbereich der Primärenergie liegen. Aus einer weitaus dünneren Schicht bis zu 10 nm nahe der Oberfläche entstammen die Sekundärelektronen, die weitaus geringere Energien aufweisen; auf sie wird im Abschnitt 4.4 näher eingegangen. Aus einer ebenso dünnen Schicht schließlich werden die Augerelektronen emittiert, auf deren Detektion und Analyse AES beruht. Die geringe Tiefe, aus denen Augerelektronen emittiert werden, ist auf die geringe mittlere freie Weglänge zurückzuführen, also die Distanz, die ein Elektron zurücklegen kann, ohne Stöße zu erfahren. Im Bereich von kinetischen Energien bis ca. 3000 eV beträgt diese mittlere freie Weglänge bis zu 5–10 nm. Augerelektronen werden in der gesamten Tiefe des angeregten Bereichs erzeugt, können aber die Probe nur bei genügend geringem Abstand zur Oberfläche verlassen. Dies macht AES ebenso wie XPS zu einer oberflächensensitiven Methode.

4.2.1. Allgemeines Prinzip

Der Augerprozess oder Auger-Meitner-Effekt, also die Emission eines Augerelektrons, tritt nach Ionisierung eines Atoms mit kernnaher Leerstelle auf. Bei der Relaxation des angeregten Ions füllt ein Elektron aus einem energetisch höher liegenden Niveau die kernnahe Leerstelle und überträgt seine überschüssige Energie dabei strahlungslos an ein weiteres Elektron, das Augerelektron, das im Anschluss emittiert wird. Der Ausgangszustand eines angeregten einfach ionisierten Atoms wird dabei in einen zweifach ionisierten Endzustand überführt.

Das solcherart emittierte Elektron besitzt eine kinetische Energie, die mit der Energiedifferenz aus einfach ionisiertem Ausgangszustand und zweifach ionisiertem Endzustand gleichzusetzen ist. Es gilt [50]:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{ABC}} = E_{\text{A}}(Z) - E_{\text{B}}(Z) - E_{\text{C}}^*(Z) \quad (4.5)$$

E_{C}^* bezeichnet die Bindungsenergie in Anwesenheit einer kernnahen Leerstelle, die größer ist als bei einem neutralen Atom, A, B und C bezeichnen die Energieniveaus, siehe auch Abbildung 4.5.

Aus der Gleichung 4.5 ist erkennbar, dass die kinetische Energie eines Augerübergangs elementspezifisch ist. Pro Element ist eine Vielzahl von Übergängen möglich, umso mehr, je größer die Ordnungszahl ist. Die Intensitäten, also Wahrscheinlichkeiten dieser Übergänge sind jedoch nicht gleich und hängt von ihren Übergangs-Matrixelementen ab. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs ist proportional zum Betragsquadrat des Matrixelementes $O_{if} := \langle \phi_i | \hat{O} | \phi_f \rangle$, wenn ein Ausgangszustand $\langle i |$ durch einen Operator \hat{O} in einen Endzustand $\langle f |$ überführt wird. Für jedes Element existiert ein Signal oder eine Signalgruppe, die eine maximale Intensität besit-

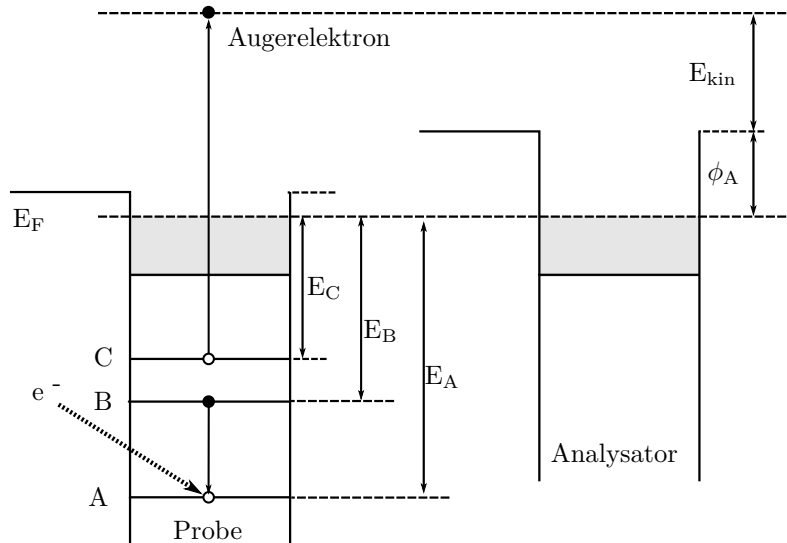


Abb. 4.5.: Zusammenhang der vorliegenden Energien beim Auger-Prozess.

zen, dies wird mit maximaler normierter Multiplizität bezeichnet [48]. In einem Spektrum mit Signalen mehrerer Elemente dienen diese maximalen Signale der Identifikation.

Weiterhin muss beachtet werden, dass die an das Augerelektron übertragene Energie auch in Form eines Photons emittiert werden kann (siehe Abschnitt 4.3). Da die Energie entweder strahlungslos an das Augerelektron oder als Photon übertragen werden kann, ist die Summe der Wahrscheinlichkeiten dieser beiden Vorgänge immer eins. Welcher Vorgang überwiegt, hängt von der Ordnungszahl und vom vorliegenden Übergang ab. Vereinfacht gesagt überwiegt bei einer initialen Leerstelle in der K-Schale der Augereffekt bei kleiner Ordnungszahl. Bei größeren Ordnungszahlen hingegen überwiegt der Augereffekt bei Initialleerstellen in der L- und M-Schale ([51], [32], [48]).

Der Übergang wird direkt mit den beteiligten Schalen benannt, z. B. bezeichnet KL_2L_3 einen Übergang, bei dem eine anfangs auftretende Leerstelle in der K-Schale (1s-Orbital) mit einem Elektron aus dem L_2 -Orbital ($2p_{1/2}$) gefüllt wird und durch die übertragene Energie ein Elektron aus dem L_3 -Orbital ($2p_{3/2}$) emittiert wird. Vereinfacht wird oft auch nur die Bezeichnung KLL angegeben. Ist das Valenzband am Übergang beteiligt, werden die Valenzbandelektronen mit V bezeichnet.

4.2.2. Bestandteile und Auswertung des Spektrums

In Abbildung 4.6 ist eine schematische Darstellung des kompletten Sekundärelektronenspektrums abgebildet, das mit einer Auger-Apparatur aufgenommen werden kann. Im Allgemeinen wird ein Spektrum nur im Energiebereich der Augerelektronen abgebildet (bis zur gestrichelten Linie). Als Sekundärelektronen werden alle Elektronen bezeichnet, die durch Wechselwirkung mit den Primärelektronen erzeugt werden, das Spektrum beinhaltet aber auch die rückgestreuten Primärelektronen. Der sogenannte elastische Peak wird durch elastisch gestreute Primärelektronen erzeugt, die ihre anfängliche Energie also behalten haben. Elektronen, die Plasmonen (kollektive Elektronenschwingungen) anregen, geben ebenfalls einen Teil ihrer kinetischen Energie

ab und erzeugen Signale bei Energien unterhalb der Primärelektronenenergie. Der zum elastischen Peak hin steigende Untergrund entsteht durch inelastisch gestreute Primärelektronen. Da diese Stöße zufällig ablaufen, bilden sie einen mit der Energie stetig wachsenden Untergrund. Die tatsächlichen Sekundärelektronen bilden ein breites Signal im vorderen Teil des Spektrums ab und gehen in die Augerelektronen und rückgestreuten Elektronen über. Der Untergrund eines

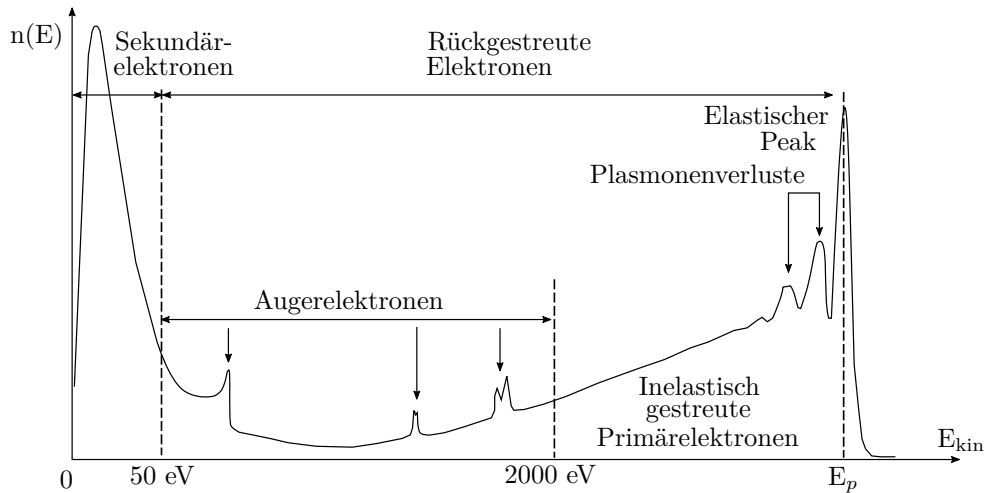


Abb. 4.6.: Bestandteile eines Augerspektrums, angepasst nach [32], [48].

Augerelektronenspektrums ist sehr groß und die Augersignale heben sich meist nur schwach ab. Dies liegt daran, dass nicht nur die emittierten Augerelektronen, sondern auch die Primär- und Sekundärelektronen streuen und den Untergrund bilden.

Aus diesem Grund werden Augerspektren zumeist in differenzierter Form $dN(E)/dE$ dargestellt, oder um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Energie, bei der detektiert wird, nicht scharf definiert sein kann, $E dN(E)/dE$. Dies ist jedoch nur eine andere Notation und ändert nichts an der Definition. Die Differenzierung entfernt den Untergrund und lässt Signale zurück, die mittels der Peak-zu-Peak-Methode analysiert werden können. Die Differenzierung einer glockenförmigen Kurve erzeugt eine Kurve mit einem positivem und einem negativem Peak. Der Abstand zwischen diesen beiden Peakamplituden wird als Peak-zu-Peak-Höhe bezeichnet und ist ein Maß für die Intensität. Peakfläche und Peak-zu-Peak-Höhe sind zueinander proportional, wenn sich die Form des Signals nicht mit der Intensität ändert [50].

Die differenzierte Darstellung der Spektren ist auch historisch bedingt, da ältere, analoge Analyseanlagen direkt das differenzierte Spektrum ausgaben. Die mit der Zeit anwachsende Spannung des Analysators wurde mit einer geringen, hochfrequenten Wechselspannung moduliert. Die Detektion des Ausgangssignals erfolgte bei dieser Frequenz mit einem Lock-In-Verstärker. Moderne, digitale Analysatoren zählen Pulse und geben daher direkte Spektren in Zählraten pro Sekunde aus. Nachträgliches Differenzieren ermöglicht den Vergleich mit älteren Arbeiten und beseitigt Schwierigkeiten mit dem Abzug des Untergrundes [32].

Die Peak-zu-Peak-Höhe stellt die Rohintensität des Elements dar. Um die Stöchiometrie der Oberfläche zu errechnen, werden diese Rohintensitäten daher mit elementspezifischen Faktoren korrigiert, die tabelliert in Standardwerken wie [50] zu finden sind. Für die Konzentration X_i

eines Elements i mit Peak-zu-Peak-Höhe I_i und Sensitivitätsfaktor S_i gilt dann:

$$X_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j I_j/S_j}, \quad (4.6)$$

wobei j über alle auftretenden Elemente summiert.

Wohingegen bei XPS der Halbkugelanalysator gebräuchlich ist, wurde bei AES früher oftmals der zylindrische Spiegelanalysator oder Cylindrical Mirror Analysator (CMA). Zwei konzentrische Zylinder werden mit zwei unterschiedlichen Potentialen belegt, was im Inneren der Zylinder zu einem logarithmischen elektrischen Feld führt, das vom Verhältnis der Zylinderradien abhängt. Mittlerweile hat sich der Halbkugelanalysator durchgesetzt.

4.2.3. Elektronenquellen

Als Quelle ist jede ionisierende Strahlung möglich, die kernnahe Leerstellen erzeugen kann (also Röntgenstrahlung, Elektronen und Ionen). Der Vorteil von Elektronen als Primärstrahlung ist jedoch, dass die Erzeugung technisch gut gemeistert ist und ein Elektronenstrahl sehr fein fokussiert werden kann. Mit modernen Schottky-Emittern sind laterale Auflösungen zwischen 5 und 10 nm möglich. Ist zusätzlich ein Detektor für die Analyse von Sekundärelektronen vorhanden, werden solcherart ausgerüstete AES-Anlagen als Scanning Auger Microscope (SAM) bezeichnet. Weiterführende Details zur Erzeugung eines Elektronenstrahls ist dem Abschnitt 4.4 zu entnehmen.

4.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

4.3.1. Allgemeines Prinzip

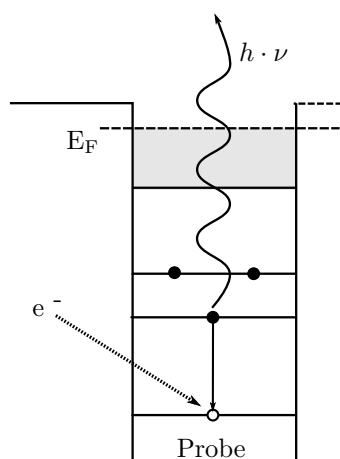


Abb. 4.7.: Schematische Darstellung der Strahlungsemission nach Elektronenbeschuss.

Bei der Erzeugung einer kernnahen Leerstelle durch Beschuss mit Elektronen oder Röntgenstrahlung füllt ein Elektron aus einem höheren Energieniveau die Leerstelle auf. Gibt es seine nun überschüssige Energie strahlungslos an ein anderes Elektron ab, so handelt es sich um den Auger-Meitner-Effekt und das Elektron wird als Augerelektron emittiert. Wird aber die überschüssige Energie als Photon abgegeben, so handelt es sich um die charakteristische Röntgenstrahlung, die für den Übergang und damit für das Element spezifisch sind. Ebenso wie bei AES ist eine Vielzahl von Übergängen möglich, die jeweils für das Element spezifische Energien aufweisen. In Abbildung 4.7 ist der Vorgang schematisch dargestellt. Als Konkurrenzprozess zum Auger-Prozess überwiegt die

Emission spezifischer Röntgenstrahlung insbesondere für schwere Elemente großer Ordnungszahl.

4.3.2. Aufbau eines Spektrometers

Die folgende Beschreibung ist im Wesentlichen [52] entnommen. Der sogenannte Kollimator bewirkt, dass nur Röntgenstrahlung, die vom Primärelektronenstrahl erzeugt wurde, zum Detektor gelangt. Eine Elektronenfalle verhindert, dass Sekundär- und rückgestreute Elektronen den Detektor erreichen. Dies wird durch einen starken Magneten erreicht. Ein weiteres Fenster dichtet das Hochvakuum im Detektorraum zum Probenraum ab, es muss für Röntgenstrahlung durchlässig sein. Der Detektor konvertiert die Energie des Röntgenquants in eine elektrische Ladung, die wiederum im Vorverstärker in einen Spannungsimpuls im Millivolt-Bereich umgewandelt wird. Sowohl Detektor als auch Vorverstärker müssen gekühlt werden, um elektronisches Rauschen zu minimieren.

Die Detektion der Strahlung erfolgt zumeist mit Halbleiterdetektoren. Trifft ein Röntgenphoton auf einen intrinsischen Halbleiter wie Silizium, so wird ein Photoelektron erzeugt, das wiederum seine Energie an weitere Elektronen zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren abgibt. Die Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare (*counts*) ist proportional zur Energie der Strahlung. Einer gewissen Anzahl Counts wird eine Strahlungsenergie zugeordnet.

Ein Elektron-Loch-Paar erzeugt einen detektierbaren Ladungspuls, welcher wiederum nach Umwandlung in einen Spannungstoß und Verstärkung digital ausgelesen werden kann. Der Energiebereich, der durch das Spektrum abgedeckt werden soll, wird in Kanäle aufgeteilt (z. B. 2048 oder 4096 Kanäle). Jedem Kanal wird nun die Anzahl Counts zugeordnet, die in das jeweilige Energieintervall fallen. Daraus kann ein Histogramm als Funktion der Kanäle erstellt werden und wiederum daraus ein Spektrum als Funktion der Energie.

Mit flüssigem Stickstoff gekühlte Si(Li)-Detektoren werden zunehmend von kostengünstiger zu betreibenden Silizium-Drift-Detektoren (SDD) abgelöst, die lediglich mit Peltier-Elementen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt werden müssen. Für Details zur Funktionsweise der Detektoren sei an dieser Stelle auf entsprechende Literatur verwiesen (siehe [51], [53]).

4.3.3. Bestandteile eines Spektrums

Wird mit Elektronen angeregt, so besteht das Spektrum neben den scharfen Signalen der elementspezifischen Übergänge aus einem stetigen Untergrund. Dieser Untergrund entsteht durch Abbremsung der Primärelektronen im Coulomb-Feld der Atome. Die Abbremsung, die einer Reduzierung der ursprünglichen kinetischen Energie um ΔE gleichkommt, führt zur Bildung eines Photons mit ebendieser Energie, dessen Frequenz über $\Delta E = h \cdot \nu$ mit der Energie verknüpft ist. Die Energie dieser Bremsstrahlung kann alle Werte von Null bis hin zur Primärstrahlenergie annehmen, was zur Ausbildung eines stetigen, mit steigender detektierter Strahlungsenergie abfallenden Untergrundes führt [51].

Die scharfen Linien der elementspezifischen Übergänge sind durch die Detektion aufgeweitet und werden als Signale begrenzter Höhe und Breite dargestellt. In Abbildung 4.8 ist ein EDX-Spektrum abgebildet, das im Laufe dieser Arbeit an einer wärmebehandelten Stahlprobe entstanden ist. Die detektierten Elemente sind Eisen, Chrom und Nickel.

Die in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wurden mit der Software INCAEnergy+ aus-

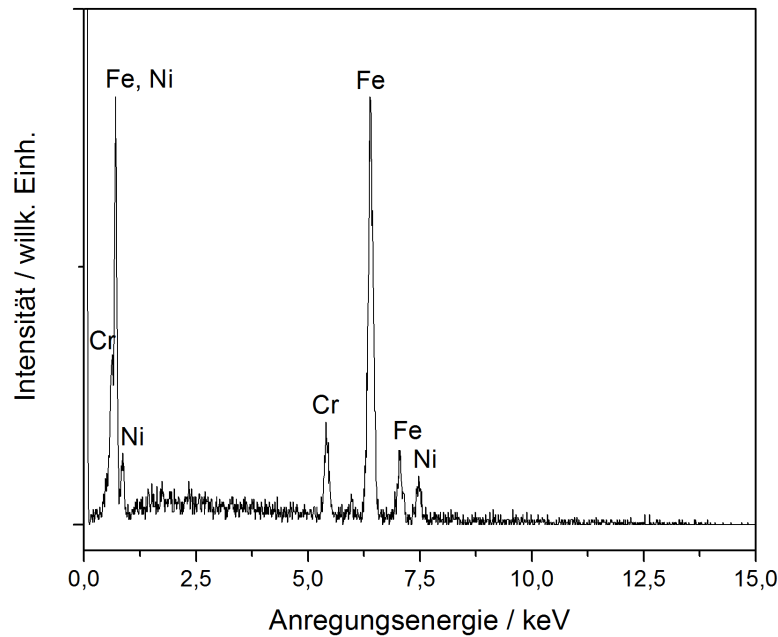


Abb. 4.8.: Beispiel eines Spektrums, aufgenommen an einer im UHV wärmebehandelten Probe des Stahls 1.4301.

gewertet.

4.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist nicht die Beugung von Licht bildgebend, sondern die Wechselwirkung mit hochenergetischen Primärelektronen. Die verschiedenen Wechselwirkungen, die zwischen einer Probe und Elektronen möglich sind, wurden in Abschnitt 4.2 bereits kurz umrissen. Mit Abrasterung der Probenoberfläche und Detektion der ausgelösten Elektronen kann ein Bild der Probenoberfläche erstellt werden. Im Folgenden soll auf Aufbau und Funktionsweise eines REMs erläutert werden sowie auf Kontrastarten eingegangen werden.

4.4.1. Aufbau eines REMs

Ein Rasterelektronenmikroskop besteht aus einer Elektronenquelle, einem fokussierenden Linsensystem, einem Raster-Spulensystem sowie einem Detektorsystem [48]. Auf die Elektronenstrahlerzeugung wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen.

Ein Elektronenstrahl kann analog zur Lichteoptik durch Linsen gebeugt werden, wobei hier nicht der Unterschied in Brechungsindizes relevant ist, sondern der Einfluss auf die Geschwindigkeit in Richtung und Betrag. Elektronenlinsen bestehen daher je nach gewünschter Eigenschaft aus elektrischen und magnetischen Feldern. Der aus der Quelle austretende Strahl wird von der Anode angezogen und somit beschleunigt, wohingegen der Wehneltzylinder fokussierend wirkt. Weitere magnetische Linsen bewirken eine Fokussierung auf die Probe, wo ein Punkt von ca. 1–10 nm Durchmesser beleuchtet wird. Durch eine ablenkend wirkende Spule im Strahlengang kann der Elektronenstrahl nun über die Probe gerastert werden. Die Aufnahme und Auftra-

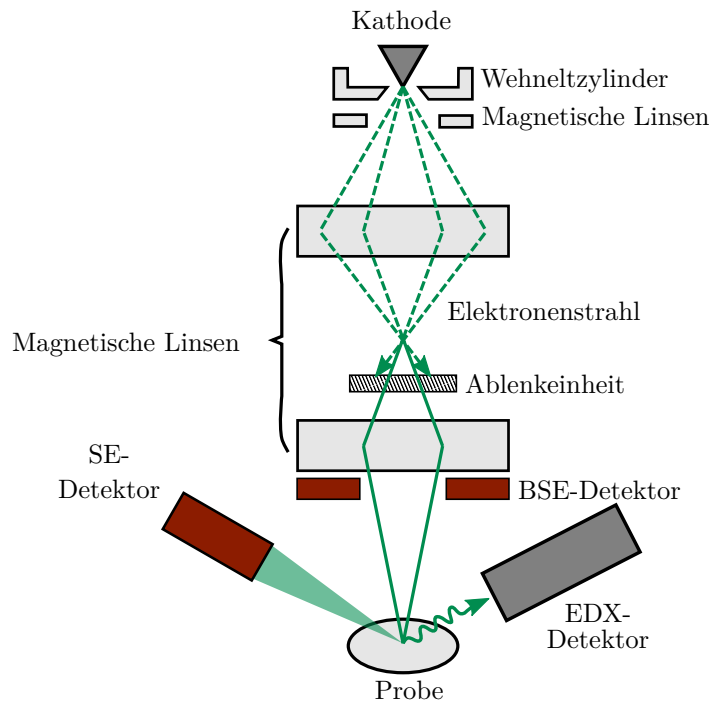


Abb. 4.9.: Schematische Darstellung von REM – vereinfachter Strahlengang nach [48].

gung des gewünschten Signals (z. B. Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen) erzeugt das REM-Bild. Die Vergrößerung wird definiert als das Verhältnis aus abgebildeter Rasterlänge und tatsächlicher Rasterlänge [51].

4.4.2. Elektronenstrahlerzeugung

Bei der Elektronenstrahlerzeugung kann zwischen Feld- und thermischer Emission unterschieden werden. Durch Erhitzen einer feinen Spitze, typischerweise ein haarnadelförmig gebogener Wolframdraht oder ein Lanthanhexaborid-Einkristall (LaB_6) werden thermisch Elektronen emittiert. Alternativ kann die Feldemission wiederum unterteilt werden in kalte und thermische Feldemission. Durch Anlegen einer sehr hohen Spannung können Elektronen aus einer feinen Spitze heraustunneln. Der Tunnelprozess wird bei der thermischen Feldemission durch Erwärmen unterstützt, diese Quellen werden als Schottky-Emitter bezeichnet [51]. Die Emitterarten sind schematisch in Abbildung 4.10 dargestellt.

4.4.3. Kontrastarten

Im Abschnitt 4.2 wurde bereits auf die Wechselwirkung einer Probe mit einem Primärelektronenstrahl eingegangen.

In der Rasterelektronenmikroskopie werden gängigerweise die Sekundärelektronen (SE) sowie die rückgestreuten Elektronen (*backscattered electrons*, BSE) zur Bildgebung verwendet.

BSE entstehen durch überwiegend elastische Streuung der Primärelektronen – dies hat zur Folge, dass ihre Energien noch im Größenordnungsbereich der Primärelektronen liegen. Sie wer-

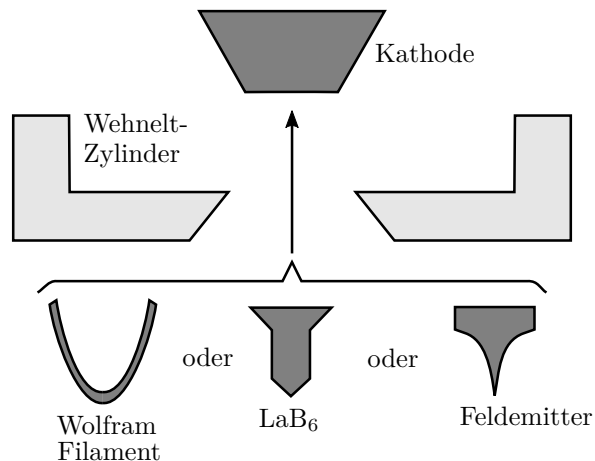


Abb. 4.10.: Schematische Darstellung Elektronenemittern: Wolfram-Haarnadelfilament, Lanthanhexaborid und Feldemitter.

den mit großem Akzeptanzwinkel detektiert, zumeist mit einem in der Elektronensäule angebrachten Detektor, welcher als Scheibe ringsherum läuft und in der Mitte eine Aussparung für den Elektronenstrahl aufweist [51]. Die Koeffizient der Rückstreuung ist stark abhängig von der Ordnungszahl Z des streuenden Atoms, je höher Z , desto höher ist der Rückstreukoeffizient. Ein mit BSE aufgenommenes Bild weist daher einen hohen Materialkontrast auf, in dem schwerere Elemente heller erscheinen als leichte (siehe z. B. [51], [48]).

Aufgrund ihrer geringen Energie von bis zu ~ 50 eV können die SE nur aus einer Tiefe von bis zu 10 nm detektiert werden und bilden daher hauptsächlich die Topographie ab. Da SE nicht nur aus Wechselwirkungsprozessen der Primärelektronen, sondern auch der BSE erzeugt werden, kann eine gewisse Überlagerung der Kontrastarten nicht ausgeschlossen werden. SE werden mit einem gerichteten Detektor detektiert, etwa mit einem Everhart-Thornley-Detektor (ETD) [51]. Der ETD besteht aus einem abgeschirmten Szintillator, bei dem das Auftreffen von Elektronen Photonen erzeugt. Diese treffen im Anschluss auf einen Photomultiplier, der einen verstärkten Spannungspuls erzeugt, der schließlich durch die digitale Auslesetechnik als Zählrate ausgewertet werden kann.

4.5. Quadrupolmassenspektrometrie (QMS)

4.5.1. Allgemeines

Massenspektrometrie ist eine Analysemethode, bei der eine ionisierte Gasspezies nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/q gefiltert und detektiert wird. Der Wert m/q erlaubt den Rückschluss auf die Zusammensetzung der Gasspezies. Zumeist ist das Spektrometer so konzipiert, dass positiv geladene Ionen detektiert werden. Der höchste Wert von m/q entspricht dann dem intakten ionisiertem Molekül $M^{\bullet+}$ [54].

Je nach Filterungsmethode unterscheidet man verschiedene Massenspektrometriemethoden, in dieser Arbeit wurde die Quadrupolmassenspektrometrie (QMS) genutzt. In der verwendeten Anlage wird QMS zur Untersuchung der Gasspezies genutzt, die während einer Wärmebehandlung

unter Ultrahoch- bis Hochvakuum ($p \sim 10^{-8}$ – 10^{-6} mbar) entstehen. Diese Wärmebehandlung wird in einer mit einem Boralelectric-Heizelement ausgerüsteten Probenkammer durchgeführt, es können Temperaturen von 1200 °C erreicht und gehalten werden.

Desorbieren von einem Festkörper nun Gasspezies in Folge der Wärmebehandlung, so können diese Gasspezies ionisiert und nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis gefiltert und detektiert werden.

4.5.2. Ionisationsmethoden

Die Gasspezies, die in Folge der Wärmebehandlung entstehen, liegen nicht ionisiert vor. Im ersten Schritt muss das zu untersuchende Gas also erst ionisiert werden. Eine weit verbreitete Methode ist die sogenannte Elektronenstoß-Ionenquelle. Sie trennt den Gaseinlass vom Eingang in das filternde Quadrupolfeld und besteht aus einer Glühkathode, einer zylinderförmigen Netzanode und einer Gegenelektrode. Senkrecht zur Bewegungsrichtung des Gasstroms werden Elektronen aus der Glühkathode emittiert und durch die positiv geladene Netzanode beschleunigt. Sie gelangen so in den Ionisierungsraum, wo sie mit den Gasteilchen stoßen können. Nach Passieren des Ionisierungsraums reflektieren sie an der negativ gepolten Gegenelektrode und können nochmals mit den Gasteilchen stoßen. Beim Stoß mit den Gasteilchen kann bei ausreichender kinetischer Energie E_{kin} der Elektronen e^- ein Gasteilchen A ionisiert werden [46].

Die Energie der Elektronen, meist in der Größenordnung von 50–70 eV, ist deutlich höher als die Ionisierungsenergie vieler Moleküle, die z. B. bei organischen Molekülen bei etwa 5–15 eV liegen kann. Die Bindungsdissoziationsenergie ist nochmals kleiner. Ein Elektron kann also nicht nur ein Molekül einmalig ionisieren, sondern auch zur Fragmentierung des Moleküls und zum Vorliegen höherer Ionisationsstufen führen [54]. In Tabelle 4.1 ist zusammengefasst, welche Reaktionen bei der Ionisierung eines Moleküls A–B–C stattfinden können [54]. Die Fragmentierung kann z. B. dazu führen, dass bei der Detektion von Stickstoff (N_2) sowohl bei 28 amu (*atomic mass units*, entspricht dem molekularen Stickstoff N_2) als auch bei 14 amu (atomarer Stickstoff N) ein Signal erfasst wird. Die Verhältnisse dieser Signale sind von der detektierten Spezies abhängig und können aus Datenbanken wie dem NIST Chemistry WebBook Datenbank [55] entnommen werden.

Tabelle 4.1.: Mögliche Reaktionen bei der Ionisierung eines Moleküls A–B–C (nach [54]). Detektierbare Ionen sind fett hinterlegt.

<hr/>	
	A–B–C* angeregtes Molekül, wird nicht detektiert
	Negative Ionen: (A–B–C) $^{\bullet-}$; (A–B) $^-$ + C $^\bullet$ u. a.
A–B–C + $e^- \longrightarrow$	Elektronen-Ionisation: (A–B–C) $^{\bullet+}$ + $2e^-$
	Dissoziative Ionisation: A + (B–C) $^{+}$ + $2e^-$; (A–B) $^{+}$ + C $^\bullet$ + $2e^-$ u. a.
	Mehrfachionisation: (A–B–C) $^{2+}$ + $3e^-$; (A–B) $^{+}$ + C $^{+}$ + $3e^-$
<hr/>	

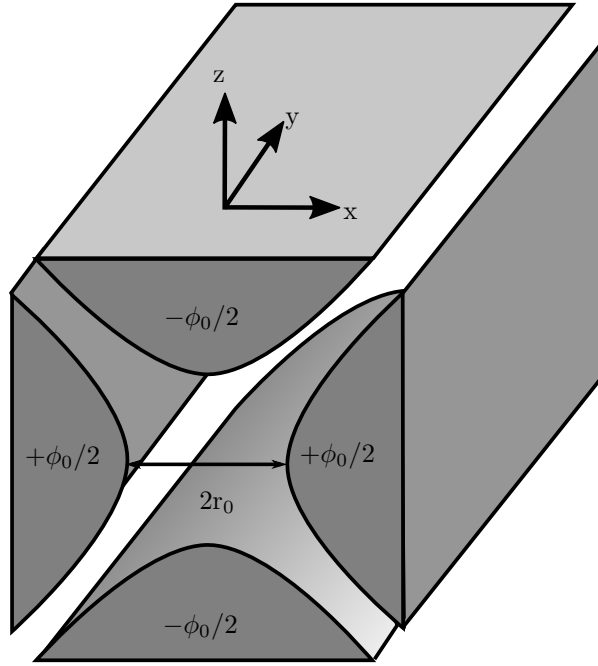


Abb. 4.11.: Elektrisches hyperbolisches Potential.

4.5.3. Filterwirkung des Quadrupolfeldes

Die folgende mathematische Herleitung ist im Wesentlichen [46] entnommen. Nach dem Passieren des Ionisierungsraums liegen die Gasteilchen als Ionen vor. Durch eine Anordnung von gepolten Blenden werden die Ionen aus dem Ionisierungsraum abgesaugt und durch ein Potential beschleunigt. Als fokussierter, quasi paralleler Strahl gelangen die Ionen nun in das Quadrupolfeld. Ein Quadrupolfeld ist ein Potentialfeld, das durch hyperbolisch geformte Elektroden erzeugt wird. Liegt ein axialsymmetrisches hyperbolisches Feld vor, so wirkt dieses fokussierend oder defokussierend auf geladene Teilchen. Ein Quadrupolfeld ist nicht axialsymmetrisch, aber so angeordnet, dass vier Elektroden im quadratischen Querschnitt im Abstand $2r_0$ angeordnet sind, siehe Abbildung 4.11. Die Elektroden sind entlang der Beschleunigungsrichtung der Ionen ausgerichtet; an jeweils gegenüberliegende Elektroden wird das Potential $+\phi_0/2$ bzw. $-\phi_0/2$ gelegt. Legt man ein Koordinatensystem solcherart, dass die Beschleunigungsrichtung der Richtung der y-Achse entspricht, so gilt für das Potential im Inneren der Elektroden:

$$\phi(x,z) = \frac{\phi_0}{2r_0^2} (x^2 - z^2). \quad (4.7)$$

Bei zeitlich konstanter Spannung ϕ_0 zwischen den Elektroden wirkt wegen der x-Komponente des elektrischen Feldes $E_x = -\frac{\phi_0 x}{r_0^2}$ die Kraftkomponente in x-Richtung $F_x = +qE_x$. Dies führt zu harmonischen Schwingungen in der x-y-Ebene. Die z-Komponente des elektrischen Feldes hingegen weist ein umgekehrtes Vorzeichen auf, die Kraftkomponente ist in z-Richtung von der Achse weg gerichtet. Bei Bewegung in der y-z-Ebene ist die Bahn daher instabil, da die Ionen exponentiell von der z-Achse weg getrieben werden – eine Stabilisierung ist notwendig.

Wird das an die Elektroden angelegte Potential um einen Wechselspannungsanteil ergänzt,

sodass gilt:

$$\phi_0 = \phi_0(t) = U + V \cdot \cos \omega t, \quad (4.8)$$

so wechselt die Polarität der Spannung zwischen den Elektroden periodisch. Während der ersten Halbperiode wird somit in x-Richtung stabilisiert, in z-Richtung destabilisiert, während der zweiten Halbperiode umgekehrt. Im zeitlichen Mittel wird für bestimmte Massen also eine Stabilisierung erreicht und die Ionen können das Quadrupolfeld durchqueren, ohne an eine der Elektroden zu stoßen. Durch Einstellung der Frequenz des Wechselspannungsanteils ω und des Verhältnisses U/V kann eine Massenselektion vorgenommen werden, also eingestellt werden, welche Massen das Quadrupolfeld durchqueren und detektiert werden können. Es gelten die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\begin{cases} \ddot{x} + \frac{q}{mr_0^2}(U + V \cdot \cos \omega t) \cdot x = 0 \\ \ddot{z} - \frac{q}{mr_0^2}(U + V \cdot \cos \omega t) \cdot z = 0. \end{cases} \quad (4.9)$$

In den Bewegungsgleichungen werden nun zur leichteren mathematischen Handhabung folgende Größen definiert:

$$\begin{aligned} a &:= \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2} \stackrel{r_0\omega_0=v}{=} \frac{4qU}{2 \cdot (1/2 mv^2)} = 2 \cdot \frac{E_{\text{pot,GS}}}{E_{\text{kin}}} \\ b &:= \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2} = \frac{E_{\text{pot,WS}}}{E_{\text{kin}}} \\ \tau &:= \frac{1}{2}\omega t, \end{aligned} \quad (4.10)$$

mit E_{kin} der kinetischen Energie der Schwingung mit Amplitude r_0 und $E_{\text{pot, GS}}$ bzw. $E_{\text{pot, WS}}$ der potentiellen Energie im Gleichspannungs- respektive Wechselspannungsfeld.

Mit diesen Substitutionen nehmen die Bewegungsgleichungen (4.9) die Form der sogenannten Mathieu'schen Differentialgleichungen an:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2b \cdot \cos 2\tau) \cdot x &= 0; \\ \frac{d^2z}{d\tau^2} - (a + 2b \cdot \cos 2\tau) \cdot z &= 0. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Je nach den Werten von a und b liegen entweder

- stabile Lösungen vor: Die Ionen schwingen mit begrenzter Amplitude in x- und z-Richtung und durchqueren das Quadrupolfeld in y-Richtung, ohne an die Elektroden zu stoßen;
- oder instabile Lösungen vor: Die Schwingungsamplituden in x- oder z-Richtung wachsen exponentiell an. Das Ende des Spektrometers bei $y = L$ wird nicht erreicht, weil die Ionen vorher an die Elektroden prallen.

Der sogenannte stabile Bereich wird in einem a-b-Diagramm dargestellt und hängt nur von a und b ab, nicht von den Anfangsbedingungen der Ionen. Alle Massen $m = \frac{4qU}{a r_0^2 \omega^2}$ liegen auf einer Geraden $\frac{a}{b} = \frac{2U}{V} = \text{const.}$. Das Verhältnis der Gleichspannung U zur Hochfrequenzamplitude

V bestimmt, wie schmal der stabile Bereich zuläuft und somit das Auflösungsvermögen. Ein a-b-Diagramm ist in Abbildung 4.12 dargestellt (aus [46]).

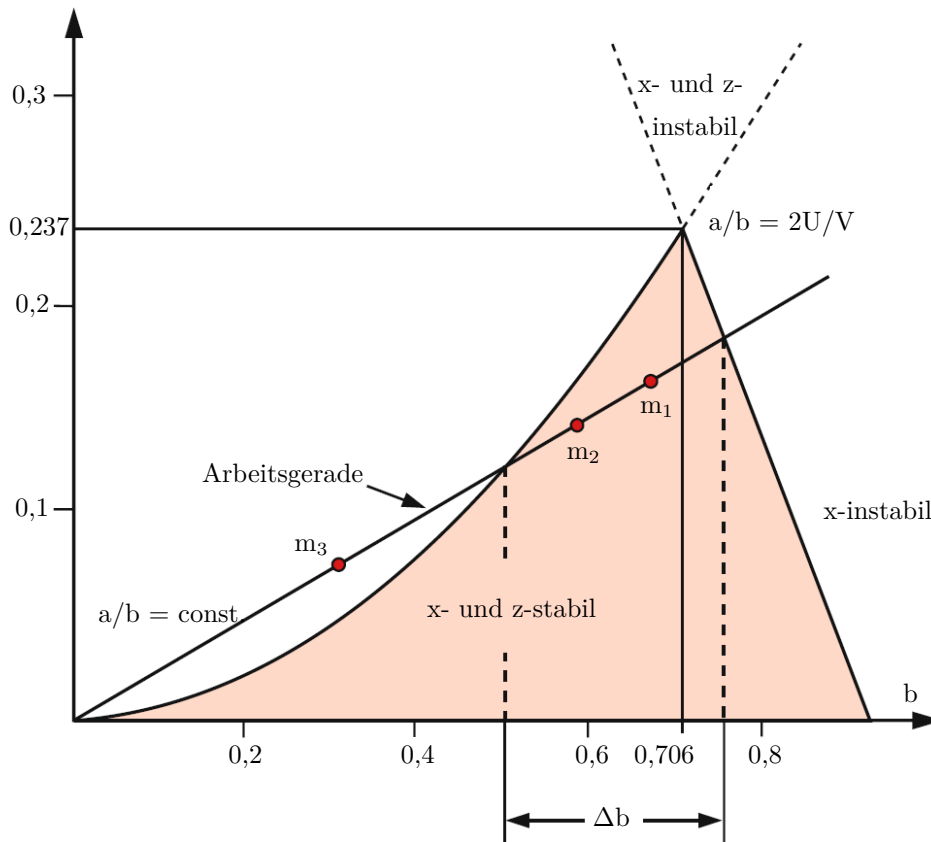


Abb. 4.12.: Darstellung der Arbeitsgerade (angepasst nach [46]).

4.5.4. Auswertung der Spektren zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens

In dieser Arbeit wurde auf Massenspektren zurückgegriffen, um die Kohlenstoffmonoxid-Desorption zu untersuchen. Das Hauptsignal des CO liegt bei 28 amu, also im Überlapp mit dem des molekularen Stickstoffs N_2 . Aufgrund eines nicht behebbaren Lecks im Zuge dieser Arbeit wurde stets Stickstoff im Spektrum detektiert. Um den Anteil des CO aus dem Signal bei 28 amu herauszurechnen, wurde die Fragmentierung des Stickstoffs ausgenutzt. Stickstoff produziert bei 14 amu ein Nebensignal, das dem einfach ionisierten atomaren Stickstoff entspricht und eine Intensität von 13–14 % des Hauptsignals aufweist.

Datenbanken wie die NIST Chemistry WebBook Datenbank ([55] nach Datenbearbeitung) geben den Anteil mit 13,79 % an, in dieser Arbeit wurde auf Messungen bei Raumtemperatur zurückgegriffen, bei denen kein CO oder CO_2 detektiert wurde und somit das Signal bei 28 amu nur aus Stickstoff besteht. Der Anteil ergab sich dann zu 13,28 %, was nur geringfügig vom Wert der Datenbank abweicht und somit belastbare quantitative Verläufe ergibt.

Die ausgegebenen Spektren weisen als Abszisse die Massenzahlen in amu (es wird von einfacher Ionisierung ausgegangen) und als Ordinate den Partialdruck der entsprechenden Spezies auf. Um

den Anteil des CO-Partialdrucks zu ermitteln, wurde wie folgt vorgegangen:

$$p_{\text{CO}} = p(28 \text{ amu}) - p(14 \text{ amu})/13,28 \%. \quad (4.12)$$

Um den Einfluss der Probenkammer auszuschließen, von deren Wänden durch Erwärmung ebenfalls Gasspezies desorbieren, den Gesamtdruck erhöhen und somit den durch die Probe ausgelösten CO-Partialdruck verfälschen, wurde auf den Kammerdruck normiert.

Um den Verlauf des CO-Partialdrucks als Funktion der Zeit zu ermitteln, wurden Spektren mit schmalen Massenfenster 10–30 amu aufgenommen. Bei einer Scanrate von 0,5 amu/s ergab dies Zeitschritte von 42 Sekunden - mit eingerechnet die Bearbeitungszeit der Software zur Speicherung der Daten. Mit jedem Spektrum wurden Kammerdruck und Probentemperatur gespeichert. Letztere wird durch ein Thermoelement Typ K ermittelt, das in einer dafür vorgesehenen Öffnung im Heizelement steckt. Jedes Spektrum wurde wie in Gleichung 4.12 angegeben nach dem CO-Partialdruck ausgewertet und die resultierenden Werte auf den jeweiligen Gesamtdruck normiert.

Das in der Arbeit verwendete Gerät ist ein MGT (Multigas Analyzer mit Thermischer Desorption) von Hositrad.

4.5.5. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

QMS wurde in dieser Arbeit nicht nur zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens verwendet, sondern mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) auch zur Ermittlung von Tiefenprofilen von Spezies wie Sauerstoff oder Kohlenstoff.

Bei SIMS werden Ionen mittels eines hochenergetischen Primärionenstrahls in einem Zwei-Schritt-Prozess aus der Probe herausgelöst und werden daher Sekundärionen genannt – analog zu den Sekundärelektronen, die ebenfalls durch Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe ausgelöst werden. Die Sekundärionen werden nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis analysiert, in diesem Fall mittels eines QMS, möglich sind aber beispielsweise auch doppelt fokussierende Sektorfelder. Durch Beschuss mit dem Primärionenstrahl wird die Probe abgetragen. Die Verläufe der jeweiligen Spezies werden zunächst als Funktion von Zeitschritten, später, nach Tiefenkalibrierung des entstehenden Kraters mittels Profilometrie, als Funktion der Tiefe aufgetragen.

Die Prozesse, die zur Auslösung von Sekundärionen führen, sind stark vom Zusammenspiel von Probenmaterial und gewählten Primärionen abhängig. Sowohl Primärionenstrom als auch Oberflächenchemie haben einen großen Einfluss auf die Sekundärionenausbeute – dies wird auch Matrixeffekt genannt. Unter dem Übergangseffekt (*transient effect*) wiederum versteht man Schwankungen der Sekundärionenausbeute in der Anfangsphase des Abtrags, meist in Tiefenbereichen bis zu 5 nm [47]. Wird die Messung lange genug fortgesetzt, wird der stationäre Zustand (*steady state*) erreicht – die Implantationsrate an Primärionen entspricht der Abtragsrate der implantierten Primärionen [47].

Generell gilt, dass bei Detektion positiv geladener Ionen Elemente mit niedrigem Ionisierungspotential bevorzugt ausgelöst werden [48]. Ebenso groß ist der Einfluss chemischer Bindungen,

als Beispiel kann hier die um einen Faktor 1000 höhere Ausbeute von Chrom-Ionen genannt werden, die vor der Auslösung oxidisch vorlagen, im Vergleich zu metallischem Chrom [48].

In der Regel werden die Verläufe daher auf ein Element normiert, bei dem von gleichmäßiger Verteilung ausgegangen werden kann, um Matrixeffekte herauszumitteln [47]. Die in dieser Arbeit gezeigten Verläufe von Sauerstoff, Kohlenstoff und Aluminium wurden auf den Verlauf von Eisen normiert. Um Oberflächenartefakte zuverlässig ausschließen zu können, werden Eigenschaften der Verläufe erst ab einer Tiefe von 20 nm bewertet.

In dieser Arbeit wurde eine SIMS Work Station von Hiden verwendet, die mit einem Ar^+ -Primärionenstrahl von 200 nA und einer Beschleunigungsspannung von 5 kV betrieben wird.

4.6. Konfokale Laserrastermikroskopie (CLSM)

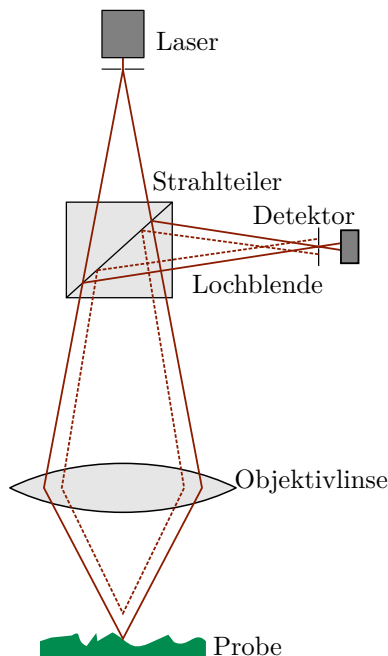


Abb. 4.13.: Schematische Darstellung eines CLSMs.

Die konfokale Laserrastermikroskopie (oder englisch *confocal laser scanning microscopy*, CLSM) ist eine hochauflösende Mikroskopieart. Der Strahlengang im CLSM wird in Abbildung 4.13 schematisch dargestellt. Zu jedem Moment wird nur ein kleines Gebiet der Probe beleuchtet, nicht die gesamte Fläche. Das reflektierte Licht wird vor Erreichen des Detektors durch ein Objektiv auf eine Lochblende fokussiert; Durchgangspunkt der Lochblende und Beleuchtungspunkt sind dabei konfokal, was der Methode ihren Namen gibt [49]. Während der Rasterung über die Probenoberfläche wird die Intensität des reflektierten Lichts gemessen und daraus das Bild aufgebaut. Wegen der Konfokalität von Lochblende und Probenpunkt gelangt nur Licht aus einem kleinen Volumen rund um den Fokuspunkt zum Detektor. Mit einem CLSM aufgenommene Bilder besitzen im Vergleich zur klassischen Weitfeld-Lichtmikroskopie eine drei mal so hohe Auflösung. Da die Probenoberfläche als Punkt höchster Reflektivität definiert wird, sind

topographische Informationen zugänglich, mit denen z. B. Rauheiten ermittelt werden können.

In dieser Arbeit wurde ein CLSM vom Typ Keyence VK-X210 verwendet, die Wellenlänge des Lasers beträgt 408 nm. Die Bilder wurden mit der Analysis Application von Keyence bearbeitet.

5. Wärmebehandlungen des Stahls 1.4301

Der Kernbestandteil eines Lötprozesses ist die Wärmebehandlung. Im ersten Schritt soll mit 1.4301 ein Stahl untersucht werden, der erfolgreich durch Vakuumlöten gefügt wird.

Wärmebehandlungen wurden in zwei unterschiedlichen Druckbereichen durchgeführt: Ultrahochvakuum (UHV) mit Basisdrücken zwischen $1 \cdot 10^{-10}$ und $1 \cdot 10^{-8}$ mbar sowie Hochvakuum mit einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

5.1. Wärmebehandlungen unter Ultrahochvakuum

Der erste Ansatz der Untersuchungen bestand in Wärmebehandlungen unter den aus der Oberflächenphysik bekannten Laborbedingungen, also Ultrahochvakuum mit Basisdrücken zwischen $1 \cdot 10^{-10}$ und $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Diese Wärmebehandlungen wurden zum Teil durch Elektronenstoßheizung und zum Teil mit dem Keramik-Heizelement durchgeführt. Die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde innerhalb von 30 Minuten erreicht und zwischen 10 und 15 Minuten gehalten.

Wärmebehandlungen unter UHV-Bedingungen erlauben die *in situ*-Analyse der Oberfläche mittels XPS; AES und EDX konnten aufbaubedingt nur *ex situ* durchgeführt werden.

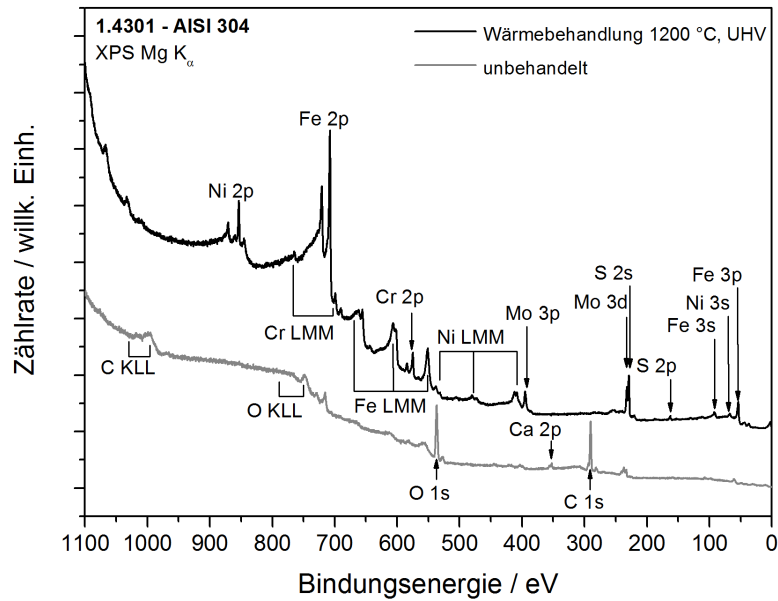
5.1.1. Zusammensetzung der Oberfläche

Die Zusammensetzung der Probenoberfläche wurde vor und nach Wärmebehandlung mittels XPS ermittelt, die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 5.1 (a) zu sehen. Die Zusammensetzungen der Probe sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Sauerstoff und Kohlenstoff dominie-

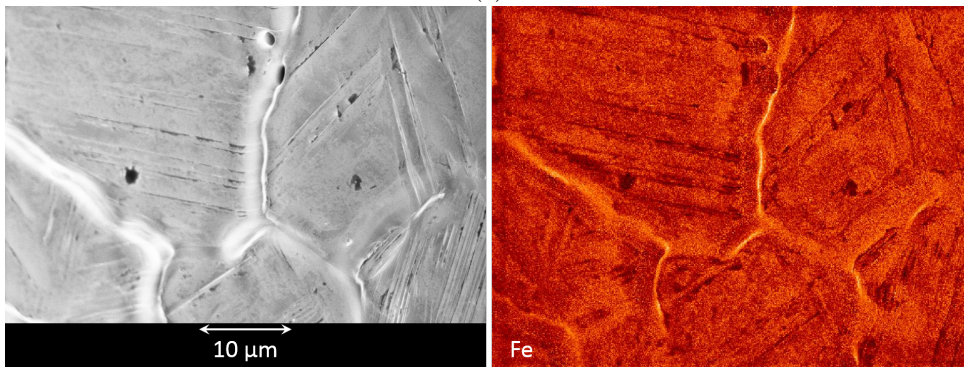
Tabelle 5.1.: Zusammensetzungen der Oberfläche von 1.4301 vor und nach Wärmebehandlung im UHV.

Element	Gehalte in at.%	
	Vor Wärmebehandlung	Nach Wärmebehandlung
Fe	3,0	65,3
Cr	0,9	9,9
C	62,7	-
O	29,3	< 2
Ni	-	11,9
Mo	2,4	4,5
Ca	< 2	-
S	-	6,9

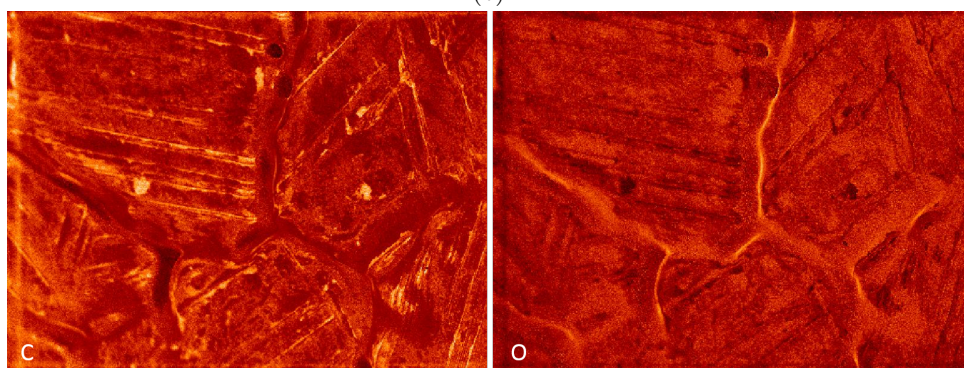
ren als organische Kontamination die Zusammensetzung der Probe vor der Wärmebehandlung. Weiterhin wurden Kalzium und Molybdän detektiert. Kalzium ist möglicherweise ein Rückstand



(a)



(b)



(c)

Abb. 5.1.: (a): XP-Spektren vor (graue Linie) und nach Wärmebehandlung (schwarze Linie) im UHV. Der Basisdruck lag bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde 10 Minuten gehalten. (b) und (c): Element-Mapping des im REM-Bilds ((b), links) gezeigten Bereichs. (b) rechts zeigt die Verteilung von Eisen, (c) zeigt Kohlenstoff (links) und Sauerstoff (rechts).

der Politur in wässriger Diamantsuspension. Da sowohl Eisen als auch Chrom in sehr niedrigen Gehalten vorliegen, ist es unwahrscheinlich, aber nicht auszuschließen, dass Molybdän vor der Wärmebehandlung ein Bestandteil der Probenoberfläche ist. Molybdän ist herstellungsbedingt (Kühlung der Schmelze mit Schrott) als Begleit- oder Legierungselement in vielen Stählen enthalten. Ebenso denkbar ist es, dass ein Teil der Probenhalterung (bestehend aus Molybdän) von der Röntgenstrahlung beleuchtet wurde und daher ein geringer Anteil erfasst wurde.

Nach der Wärmebehandlung sind Sauerstoff und Kohlenstoff weitestgehend bzw. komplett entfernt. Eisen stellt den Hauptbestandteil der Zusammensetzung dar, gefolgt von Nickel und Chrom. Der Gehalt von Eisen liegt sehr nahe bei Sollzusammensetzung (65,3 statt 64,9 at.%), der Chromanteil ist allerdings wesentlich geringer (9,9 statt 20,5 at.%). Der Anteil des Molybdäns ist höher als vor der Wärmebehandlung. Es ist denkbar, dass Molybdän in der Probenoberfläche vorliegt und durch die Wärmebehandlung angereichert wurde, oder aber ein Messartefakt darstellt (s. o.).

Neben Molybdän ist Schwefel das einzige Begleitelement, das sich nach der Wärmebehandlung an der Probenoberfläche angereichert hat. Hier ist zu beachten, dass die Signale von Molybdän 3d und Schwefel 2s überlappen, sodass für die Auswertung des Schwefelgehaltes das im Spektrum nur schwach ausgeprägte 2p-Signal genutzt wurde. Das Schwefel 2p-Orbital weist einen recht kleinen Streuquerschnitt auf (1,74 bei der Mg K_{α} -Linie, verglichen mit z. B. 10,5 für das 2p_{3/2}-Orbital des Eisens). Dies hat zur Folge, dass auch kleine Signale große Anteile an der Gesamtzusammensetzung ergeben und somit auch der Fehler entsprechend groß werden kann. Beim vorliegenden Signal kann jedoch davon ausgegangen werden, dass mindestens 5 at.% und maximal 10 at.% Schwefel in der Oberflächenzusammensetzung enthalten sind; Schwefelanreicherungen an Stahloberflächen in Folge von Wärmebehandlungen sind zudem ein bekanntes Phänomen (siehe z. B. [56], [16]).

Nach Wärmebehandlung wurde mittels AES *ex situ* ein Elementmapping erstellt, also die räumliche Verteilung von Elementen, deren Gehalte farblich kodiert sind. Im hier gezeigten Mapping stellen rote bis dunkelrote Bereiche geringere Gehalte dar als hellrote bis gelbe Bereiche, die hohen Gehalten entsprechen. In Abbildung 5.1 (b) und (c) werden die Verteilungen von Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff des im REM-Bildes gezeigten Ausschnitts dargestellt.

Das REM-Bild zeigt eine ausgeprägte Kornstruktur mit gut sichtbaren Korngrenzen und Ausscheidungen oder Entmischungen auf den Kornoberflächen. Da diese Entmischungen im Kohlenstoff-Mapping als helle Bereiche erkennbar sind, enthalten sie entweder Kohlenstoff, oder stellen bevorzugte Adsorptionsplätze für organische Kontaminationen nach Kontakt an Luft dar. Neuoxidation der nach Wärmebehandlung nahezu oxidfreien Probe scheint entlang der Korngrenzen bevorzugt, da diese in den Mappings von Sauerstoff und Eisen hell hervortreten ((b) und (c) rechts).

Molybdän, dessen Ursprung mittels XPS nicht geklärt werden konnte, wurde mit AES nicht detektiert, ebensowenig Schwefel. Allerdings muss beachtet werden, dass derart geringe Gehalte wohl unter einer organischen Kontaminationsschicht durch Luftkontakt nicht mehr nachweisbar sind, oder aber nicht stabil an der Oberfläche vorlagen. Es kann daher nicht sicher gesagt werden, wovon der mit XPS ermittelte Anteil stammt.

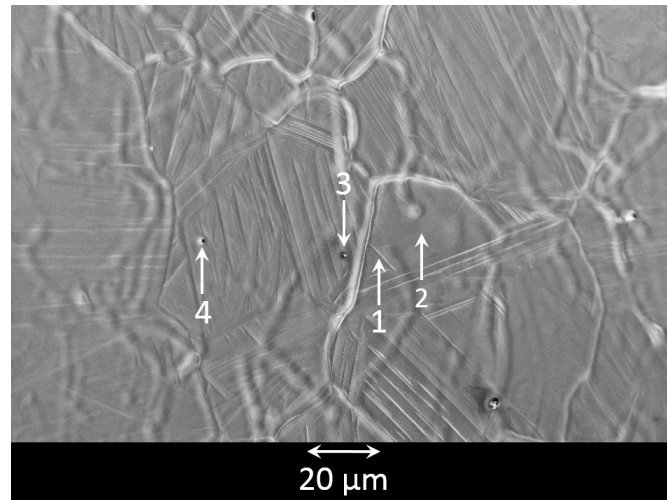


Abb. 5.2.: REM-Aufnahme einer im MGT wärmebehandelten Probe. Der Basisdruck lag bei $1 \cdot 10^{-8}$ mbar, die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde 60 Minuten gehalten.

Weitere Wärmebehandlungen wurden im MGT mit einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durchgeführt, die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde eine Stunde gehalten. Abbildung 5.2 zeigt eine REM-Aufnahme der Probe nach Wärmebehandlung, die Pfeile und Ziffern kennzeichnen die Stellen, an denen Punktmessungen mittels AES durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.2 zusammengetragen.

Tabelle 5.2.: Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 5.2, die zugehörigen Spektren sind in Abb. A.1 zu finden.

Element	Gehalte in at.%				
	Messpunkt 1	Messpunkt 2	Messpunkt 3	Messpunkt 4	Übersicht
Fe	20	25	4	3	20
Cr	2	3	-	5	2
C	30	22	24	14	25
O	48	46	34	36	49
Ni	-	4	-	-	4
Ti	-	-	6	2	-
Al	-	-	32	39	-

Insbesondere fällt im Vergleich zur vorherigen Wärmebehandlung auf, dass Begleitelemente wie Titan und Aluminium detektiert wurden, die allerdings lokal auf Einschlüsse und Ausscheidungen begrenzt sind und weder auf der Oberfläche der Matrix noch in der Übersicht über mehrere Körner nachweisbar sind.

Ebenso konnte festgestellt werden, dass wesentlich mehr Eisen als Chrom detektiert wurde. Das Verhältnis der Gehalte weicht deutlich von dem der Sollzusammensetzung ab. Dies deckt sich mit dem Verhalten der Probe nach der vorherigen Wärmebehandlung, bei der das Verhältnis von Eisen zu Chrom ebenfalls zu niedrigen Chromgehalten verschoben wurde.

5.1.2. Optische Beschaffenheit und Gefüge

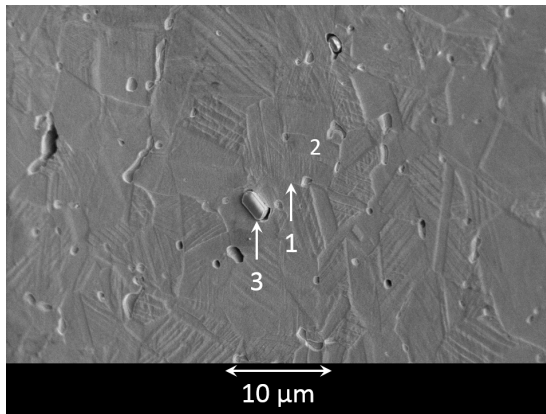
REM-Aufnahmen legen nahe, dass nach Wärmebehandlung ein Gefüge mit ausgeprägten Korngrenzen vorliegt. Allerdings kann auf diese Weise keine Aussage darüber getroffen werden, was die genauen Auswirkungen der Wärmebehandlungen sind, da das Gefüge an der Oberfläche durch die Politur verschmiert wird und die Kornstruktur daher vor der Wärmebehandlung verborgen bleibt.

Es wurde daher eine Ätzung mit V2A-Beize vorgenommen. Die Ätzung entfernt die Schicht, die durch Verschmierung der Körner durch Politur entsteht und die Kornstruktur wird sichtbar gemacht. Eine Probe wurde hierfür in zwei Hälften geteilt und gleichermaßen geätzt, eine Hälfte verblieb als Referenz unbehandelt, die andere wurde im MGT bei einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar mit einer Maximaltemperatur von 1200 °C 15 Minuten gehalten. In Abbildung 5.3 (c-e) sind CLSM-Aufnahmen der geätzten Probe vor (c) und nach Wärmebehandlung (d) zu sehen. Offenbar ist ein Wachstum von sowohl Körnern als auch Korngrenzen eingetreten. Das Gefüge weist tiefe Korngrenzen auf, wie in Abbildung (e) in der 3D-Ansicht zu sehen ist, zwischen denen die Kornoberflächen gewölbt hervortreten. In Abbildung 5.3 (a-b) sind REM-Aufnahmen der geätzten (a) und geätzten und wärmebehandelten Probe (b) zu sehen. Die Ziffern kennzeichnen die Stellen, an denen Punktmessungen mittels AES durchgeführt wurden: Vor Wärmebehandlung in einer Korngrenze (1), auf einer Kornoberfläche (2) sowie einer Ausscheidung (3), nach Wärmebehandlung in einer Korngrenze (1) und auf einer Kornoberfläche (2). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.3 zusammengetragen. Bei allen Messungen sind

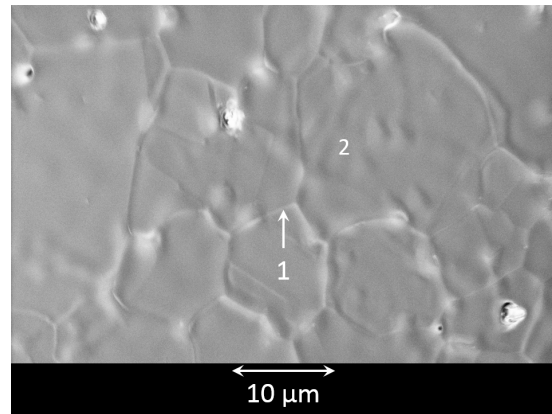
Tabelle 5.3.: Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 5.3, die zugehörigen Spektren sind im Anhang, Abb. A.2 zu finden.

Element	Gehalte in at.% vor Wärmebehandlung		
	Messpunkt 1	Messpunkt 2	Messpunkt 3
Fe	12	8	-
Cr	-	-	8
C	45	54	39
O	33	30	53
Ni	10	8	-
	nach Wärmebehandlung		
	Messpunkt 1	Messpunkt 2	
Fe	19	19	
Cr	2	4	
C	40	38	
O	37	36	
Ni	2	2	

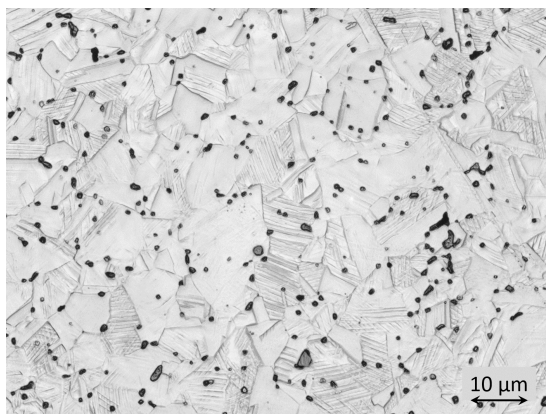
Sauerstoff und Kohlenstoff durch den Kontakt mit Luft die Hauptbestandteile der Oberfläche. Weiterhin ist zu beobachten, dass Chrom nach der Ätzung nicht mehr an der Oberfläche der Körner nachweisbar ist, jedoch in einer Ausscheidung. Vermutlich handelt es sich dabei um ein



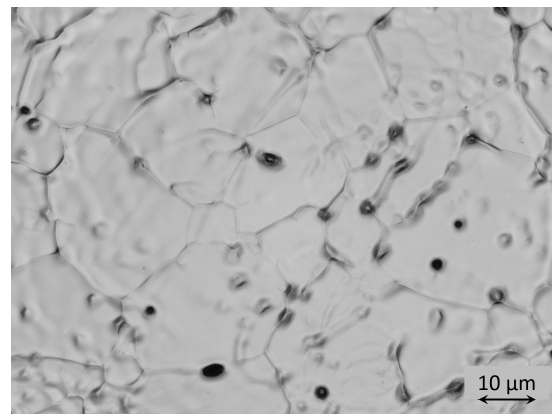
(a)



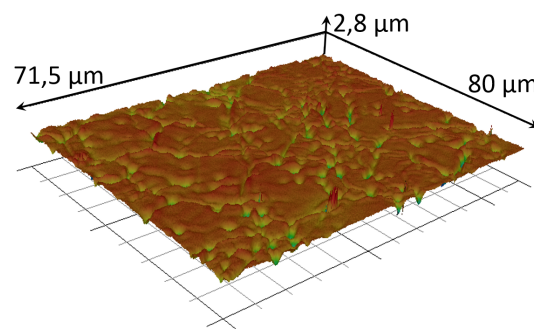
(b)



(c)



(d)



(e)

Abb. 5.3.: REM (a, b)- und CLSM-Aufnahmen (c-e) einer mit V2A-Beize geätzten Probe; vor Wärmebehandlung (a, c) und nach Wärmebehandlung (b, d, e).

Chromkarbid, was auch die selektive Ätzung erklären würde. Nach Wärmebehandlung ist Eisen zu hohen Anteilen nachweisbar, Chrom und Nickel als Spuren. Die im Verhältnis zum Eisen geringen Chromgehalte fallen abermals auf. Weitere Elemente sind nicht nachweisbar.

5.1.3. Zusammensetzung des Volumens

Die mit EDX ermittelte Zusammensetzung des Volumens ist in Tabelle 5.4 hinterlegt, im Vergleich zur Sollzusammensetzung nach Herstellerangaben [43]. Es fällt auf, dass sich das Eisen-Chrom-Verhältnis deutlich hin zu höheren Eisen- und niedrigeren Chrom-Gehalten verschoben hat. Die Zusammensetzung wurde über die Fläche mehrerer Körner hinweg ermittelt, die in Abbildung 5.4 zu sehen sind. Weder Sauerstoff noch Kohlenstoff sind detektierbar.

Tabelle 5.4.: Zusammensetzung des Volumens von 1.4301 nach Wärmebehandlung im UHV im Vergleich zur Sollzusammensetzung, das entsprechende Spektrum ist in Abb. A.3 zu finden.

Element	Gehalte in at.%	
	Sollzusammensetzung	Nach Wärmebehandlung
Fe	64,9	78,8
Cr	20,5	9,1
C	0,3	-
O	-	-
Ni	9,8	11,6
Mn	2	-
Si	2	-
P	0,08	-
S	0,05	0,5
N	0,4	-

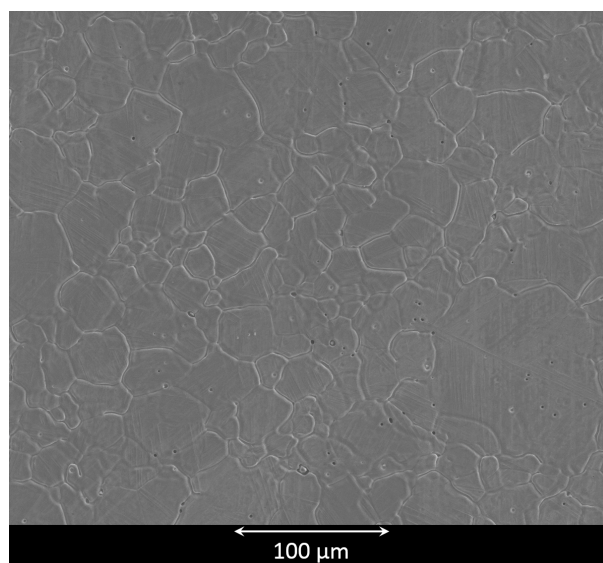


Abb. 5.4.: REM-Aufnahme einer unter UHV wärmebehandelten Probe.

5.2. Wärmebehandlungen unter Hochvakuum

Nach den Wärmebehandlungen unter Ultrahochvakuum war der darauf folgende Schritt Wärmebehandlungen in einem industriellen Lötöfen (siehe Kapitel 3). Hier wurde bei einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar die Maximaltemperatur von 1150 °C innerhalb von drei Stunden erreicht und 10 Minuten gehalten. Proben von sowohl 1.4301 als auch 1.4762 wurden in der gleichen Charge wärmebehandelt, mittels applizierten Silber-Kupfer-Lotfolien wurden Benetzungsversuche durchgeführt. Diese Wärmebehandlungen wurden am Forschungsstandort Witten der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Nach Überführung der Proben wurden sämtliche Analysemethoden *ex situ* angewandt.

Bei dem verwendeten Lot handelte es sich um Silber-Kupfer-Eutektikum, welches zum Fügen von Edelstählen kaum genutzt wird, da es bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C (teilweise) verdampft. Dennoch kann es gut für die Untersuchung des Benetzungsverhaltens benutzt werden.

Die mit Lot versehenen Proben zeigten hervorragende Benetzung mit komplett zerlaufenen Lottropfen.

5.2.1. Zusammensetzung der Oberfläche

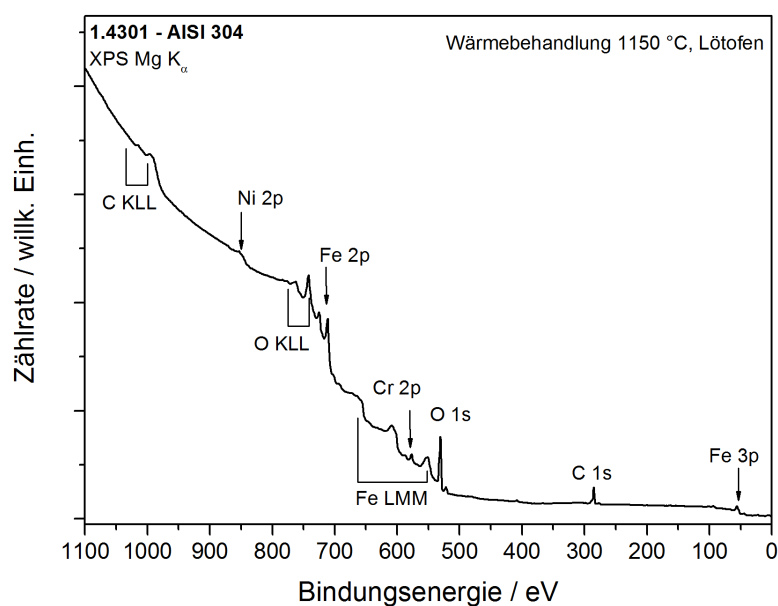


Abb. 5.5.: XP-Spektrum an 1.4301 nach Wärmebehandlung im Lötöfen. Der Basisdruck betrug $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, die Maximaltemperatur von 1150 °C wurde 15 Minuten gehalten.

Abbildung 5.5 zeigt ein XP-Spektrum, das von einer ohne Lot wärmebehandelten Probe aufgenommen wurde. Bei der Untersuchung mittels XPS und AES wurde auf die Analyse der unbehandelten Proben verzichtet, da diese aufgrund der organischen Kontaminationsschicht nur wenig Informationsgehalte liefern.

Da AES im Gegensatz zu XPS Ortsauflösung aufweist, konnte nun auch die mit Lot wärmebehandelte Probe untersucht werden. Die Lotfolie hat die Probe hervorragend benetzt, es wurde sowohl im benetzten, als auch im unbenetzten Bereich ein Spektrum aufgenommen und mit der

ohne Lot behandelten Probe verglichen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 5.6 zu sehen, mit farbiger Kennzeichnung des Messpunkts: Schwarz – ohne Lot, grün – mit Lot, unbenetzter Bereich, rot – mit Lot, benetzter Bereich. Im Wesentlichen zeigen die Spektren völligen Überlapp, bis auf das Signal von Kupfer, das als Restbestandteil des Lots im benetzten Bereich detektiert werden konnte (Silber ist vermutlich während der Wärmebehandlung weitestgehend verdampft). Alle Zusammensetzungen, die sich aus den XP- und AE-Spektren ergeben, sind in Tabelle 5.5 zu finden. Aus den Zusammensetzungen kann geschlossen werden, dass die Lotapplikation die Zusammensetzung der unbenetzten Oberfläche nicht beeinflusst, da diese kaum voneinander abweichen.

Tabelle 5.5.: Zusammensetzung der Oberfläche von 1.4301 nach Wärmebehandlung im Lötoven, ermittelt durch XPS und AES.

Element	Gehalte in at.%			
	XPS ohne Lot	AES ohne Lot	neben benetztem Bereich	benetzter Bereich
Fe	12,3	15	15	11
Cr	2,9	1	1	-
C	37,9	43	46	48
O	46,5	41	39	33
Ni	0,4	-	-	-
Cu	-	-	-	8

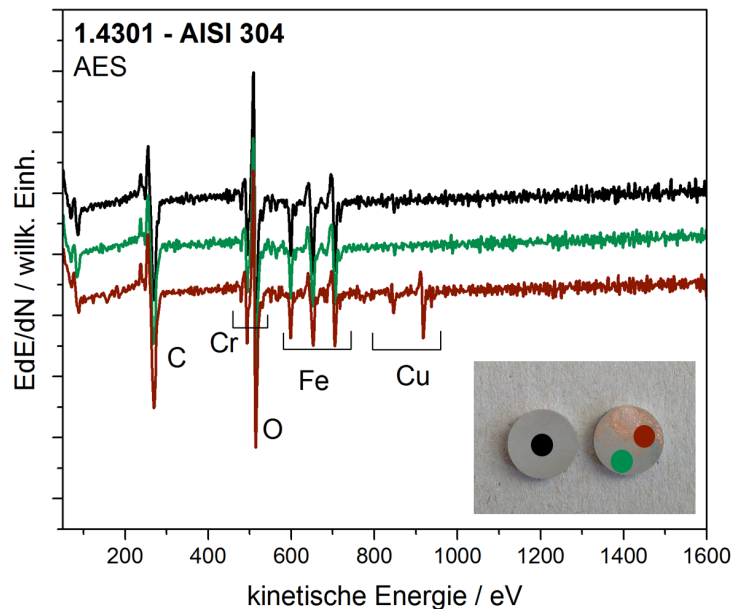


Abb. 5.6.: Auger-Spektren, aufgenommen auf den im Lötoven wärmebehandelten Proben. Schwarze Linie: ohne Lot, grüne Linie: mit Lot, unbenetzt, rote Linie: mit Lot, benetzt.

5.2.2. Optische Beschaffenheit der Oberfläche

Die auffälligste Eigenschaft der im Lötöfen mit Lot wärmebehandelten Proben ist die Benetzung. Mit bloßem Auge ist diese als komplett zerflossener, kupferfarbener Bereich auf der Oberfläche zu erkennen. Unter dem Mikroskop ist erkennbar, dass das Lot an den Benetzungsfronten durch die Vertiefungen der Korngrenzen geflossen ist – ein Phänomen, das auch als Korngrenzeninfiltration bekannt ist. Schon mit geringer Vergrößerung ist dies unter dem CLSM erkennbar, das Farbbild einer Aufnahme ist in Abbildung 5.7 zu sehen.

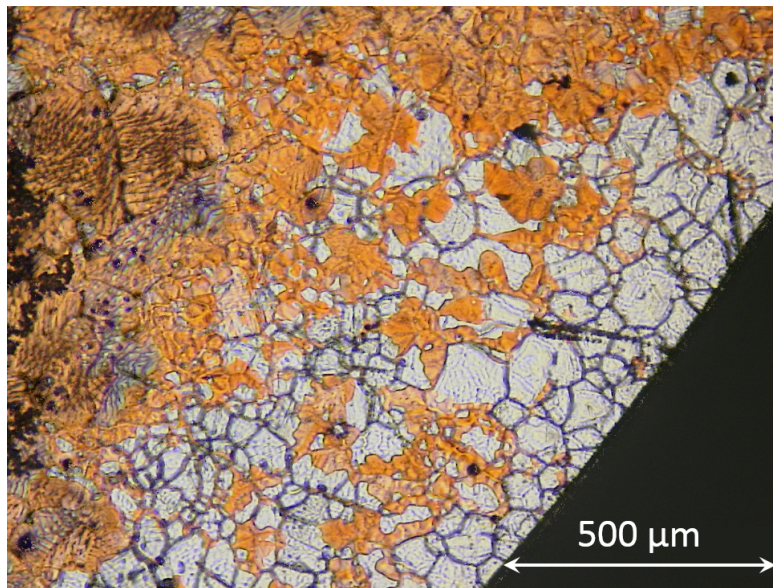
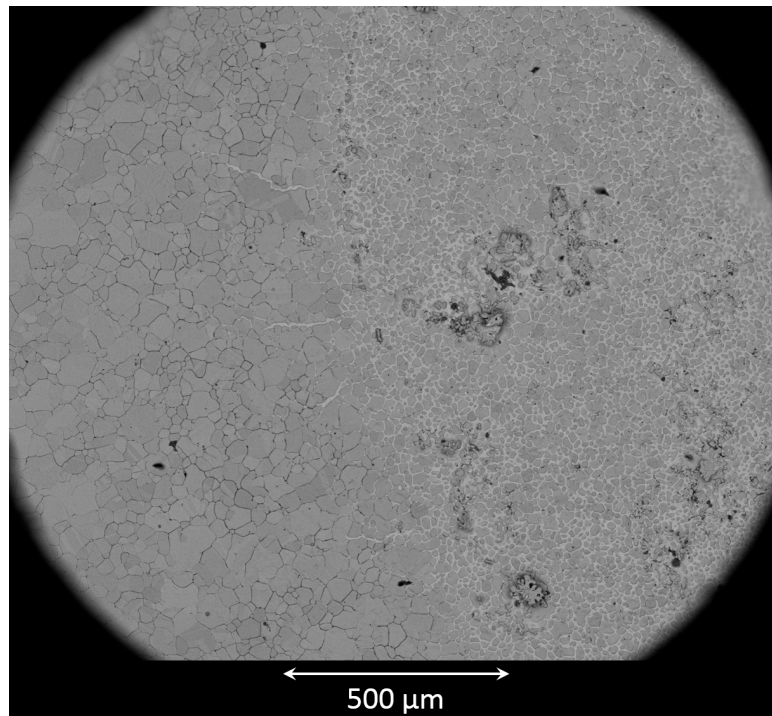


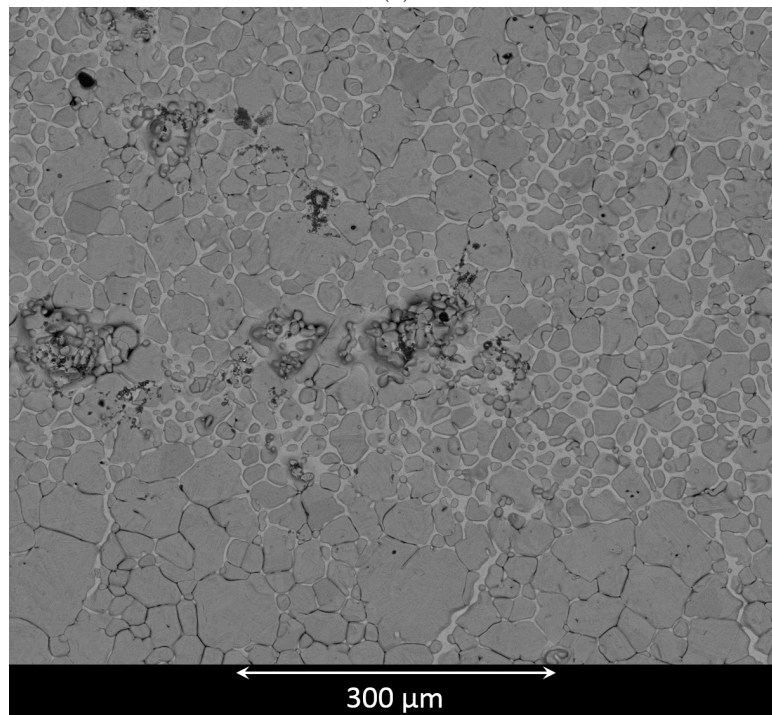
Abb. 5.7.: Farbbild einer CLSM-Aufnahme der benetzten Probe nach Wärmebehandlung im Lötöfen.

Unter dem Rasterelektronenmikroskop mit chemischem BSE-Kontrast ist das Lot heller als die Körner der Stahloberfläche, da sowohl Silber als auch Kupfer größere Ordnungszahlen besitzen als Eisen und Chrom und die Elektronen des Primärelektronenstrahls daher stärker streuen. Nochmals ist besonders gut erkennbar, dass die Ausbreitung des Lots wohl über Korngrenzeninfiltration stattgefunden haben muss, wie aus Abbildung 5.8 ersichtlich. Abbildung 5.8 (a) zeigt die Benetzungskante des mit Lot benetzten Bereichs. Der benetzte rechte Bereich des Bilds weist helle Bereiche auf, die genau den Korngrenzen folgen. Abbildung (b) zeigt einen anderen Bereich der Benetzungskante in höherer Vergrößerung. Abermals ist zu erkennen, dass das im Materialkontrast der rückgestreuten Elektronen heller erscheinende Lot durch die Korngrenzen geflossen ist.

Schließlich wird deutlich, dass die unbenetzten Bereiche der mit Lot wärmebehandelten Probe optisch weder von der ohne Lot behandelten Probe, noch von den im UHV behandelten Proben zu unterscheiden sind. Alle weisen eine ähnliche Kornstruktur mit ausgeprägten Korngrenzen auf.



(a)



(b)

Abb. 5.8.: REM-Aufnahme im Materialkontrast der BSE der Benetzungskante des Lottropfens nach Wärmebehandlung von 1.4301 im Lötoven, (a) und (b) in verschiedenen Bereichen und Vergrößerungen.

5.2.3. Zusammensetzung des Volumens

In Tabelle 5.6 sind fünf Zusammensetzungen im Vergleich zusammengetragen: Sollzusammensetzung (0), die der unbehandelten Referenzprobe (1), der ohne Lot im Lötöfen wärmebehandelten Probe (2) sowie der mit Lot behandelten Probe, wo ein nicht benetzter Bereich (3) und ein Bereich mit gefluteten Korngrenzen (4) vermessen wurde.

Tabelle 5.6.: Zusammensetzung des Volumens von 1.4301 nach Wärmebehandlung im Lötöfen. Kennzeichnung: (0) Sollzusammensetzung, (1) unbehandelte Referenz, (2) ohne Lot, (3) mit Lot, unbenetzter Bereich, (4) mit Lot, benetzter Bereich mit gefluteten Korngrenzen. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. A.4 abgebildet.

Element	Gehalte in at.%				
	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)
Fe	64,9	65,7	73,6	73,1	40,4
Cr	20,5	19,2	13,0	13,1	9,4
C	0,3	5,7	4,5	4,0	4,8
O	-	-	-	-	2,2
Ni	9,8	7,1	8,9	9,2	4,6
Mn	2	1,7	-	-	-
Si	2	0,6	-	-	-
S	0,05	-	-	0,6	-
P	0,08	-	-	-	-
N	0,4	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	38,5

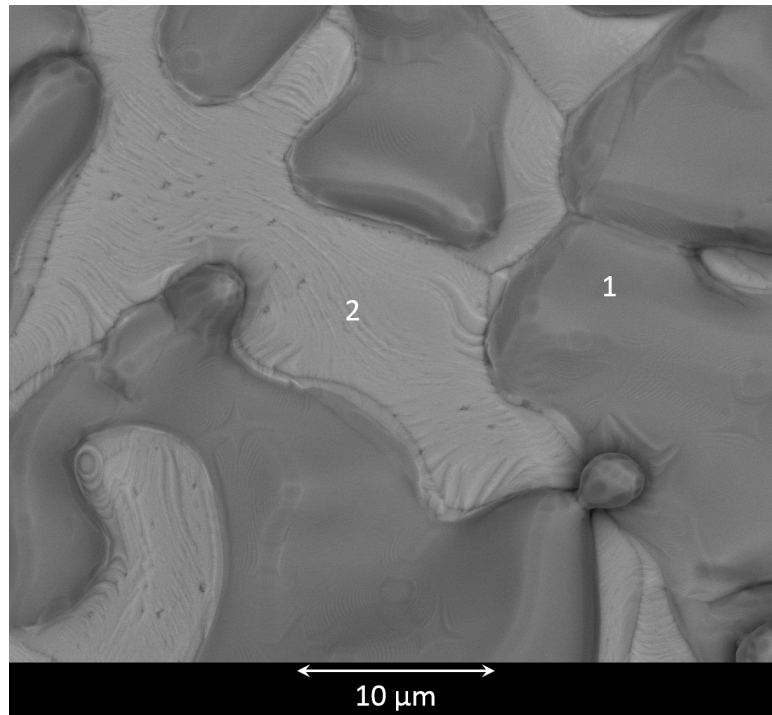
Im Vergleich zur Sollzusammensetzung schien diese Herstellungsscharge eine deutliche Kohlenstoffanreicherung aufzuweisen, die jedoch im Zuge der Wärmebehandlung wieder leicht absinkt. Ebenso ist eine Verschiebung des Verhältnisses von Eisen zu Chrom auffällig, nach Wärmebehandlung ist der Eisengehalt stark gestiegen, der Chromgehalt hingegen stark gesunken. Dies konnte nach Wärmebehandlung im UHV noch in stärkerem Maß beobachtet werden (siehe vorherigen Abschnitt).

Im benetzten Bereich ist analog zu den Messungen mit AES nur Kupfer als Bestandteil des Lots nachweisbar. Hier fällt auch ein nachweisbarer Sauerstoffanteil auf.

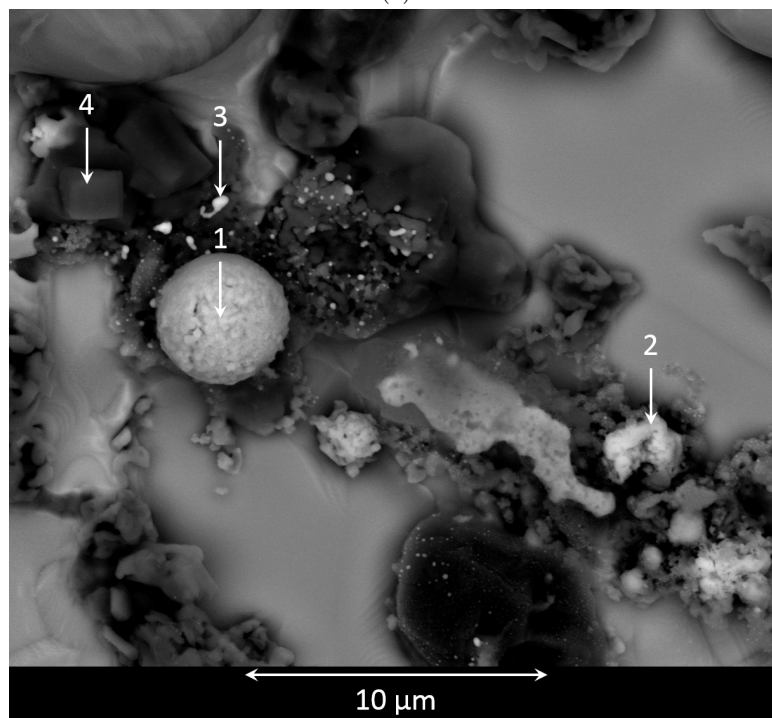
Die Kornstrukturen sehen nach Wärmebehandlung im Lötöfen an den unbenetzten Stellen genauso aus wie nach Wärmebehandlung unter UHV. Jedoch fällt auf, dass die Gefügestruktur im benetzten Bereich anders aussieht, wie in Abbildung 5.9 (a) erkennbar ist. Die Korngrenzen sind mit Lot geflutet, die Kornoberflächen hingegen wirken wie aufgeschmolzen und wieder erstarrt. An den markierten Messpunkten 1 und 2 wurden EDX-Messungen durchgeführt, die sich daraus ergebenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Sowohl die aufgeschmolzene Form der Körner als auch der nachweisbare Kupfergehalt in der Matrix des Korns (Messpunkt 1) sprechen dafür, dass nach oder während des Benetzungsvorgangs eine metallurgische Reaktion zwischen Stahl und Lot stattgefunden hat und eine Auflegung [2] vorliegt.

Abbildung 5.9 (b) zeigt Ausscheidungen im erstarrten Lot im Materialkontrast der BSE. An



(a)



(b)

Abb. 5.9.: (a): Kornstruktur von 1.4301 im benetzten Bereich, aufgenommen im BSE-Kontrast. (b): Ausscheidungen im erstarrten Lot.

Tabelle 5.7.: Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 5.9 (a), die entsprechenden Spektren sind in Tab. A.5 abgebildet.

Element	Gehalte in at. %	
	Messpunkt 1	Messpunkt 2
Fe	67,6	4,4
Cr	15,5	1,0
C	6,7	5,6
O	-	-
Ni	7,3	1,6
Cu	3,1	87,4

den mit Ziffern und Pfeilen gekennzeichneten Stellen wurden Punktmessungen durchgeführt. Die entsprechenden Spektren und die sich daraus ergebenden Zusammensetzungen sind im Anhang in Abbildung A.6 und Tabelle A.1 zu finden. Im Wesentlichen handelt es sich hier um oxidische Ausscheidungen, deren Sauerstoffgehalt in allen Fällen deutlich über 50 % oder sogar 60 % liegt. Sie enthalten alle zu wechselnden Anteilen Aluminium, Silizium und Kalzium, der Materialkontrast kommt durch verschiedene Elemente wie Cer, Lanthan und Molybdän zustande, die nicht in allen Ausscheidungen vorliegen.

Der Sauerstoffanteil im benetzten Bereich (siehe Tabelle 5.6, Bereich 4) ist vermutlich auf diese oxidischen Ausscheidungen zurückzuführen.

5.3. Desorptionsuntersuchungen

Im zweiten Kapitel wurde auf mögliche Mechanismen eingegangen, die während des Vakuumlöt-Prozesses zu einer oxidfreien Oberfläche führen können. Die Reduktion der Oberflächenoxide durch im Volumen gelösten Kohlenstoff stellt den wahrscheinlichsten Mechanismus dar. Wie bereits erläutert, kann der Vorgang durch folgende Gleichung (siehe auch Gleichung 2.4) beschrieben werden:



wobei das Oxid eines beliebigen Metalls M unter Bildung von Kohlenstoffmonoxid reduziert wird. CO desorbiert als Gas und kann daher bei Wärmebehandlungen mit gleichzeitiger QMS nachgewiesen werden.

In den bisher gezeigten Ergebnissen weist 1.4301 keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zwischen Lötöfen und UHV auf, trotz der um Größenordnungen auseinander liegenden Umgebungsdrücke. Jedoch sind die genauen ablaufenden Prozesse weiterhin unklar, insbesondere konnte auf diese Weise keine Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden.

In der Literatur wird das Einsetzen dieses Reduktionsprozesses von Arata et al. [39] bei einer Temperatur von ca. 860 °C angegeben, da bei dieser Temperatur eine Rekristallisation mit Bildung neuer Korngrenzen einsetzt und somit Diffusionspfade für Kohlenstoff entstehen. In Abbildung 5.10 (a) ist eine Fotografie dreier Proben zu sehen, die von links nach rechts bei 800, 860 und 900 °C für 60 Minuten geglüht wurden. Deutlich ist zu sehen, dass die linke Probe

eine intensive Blaufärbung und die mittlere Probe eine gelblich-braune Färbung aufweist, die rechte Probe aber komplett blank und ohne Färbung ist. Die Färbung entstand überall dort auf der Probenoberfläche, wo durch die Öffnung der Halterung direkter Kontakt zur Atmosphäre bestand. Eine höhere Vergrößerung wurde mit CLSM erzielt, die Abbildung (b) zeigt den Rand des blauen Bereichs. Anlauffarben sind ein bekanntes Phänomen (siehe z. B. [57], [58])

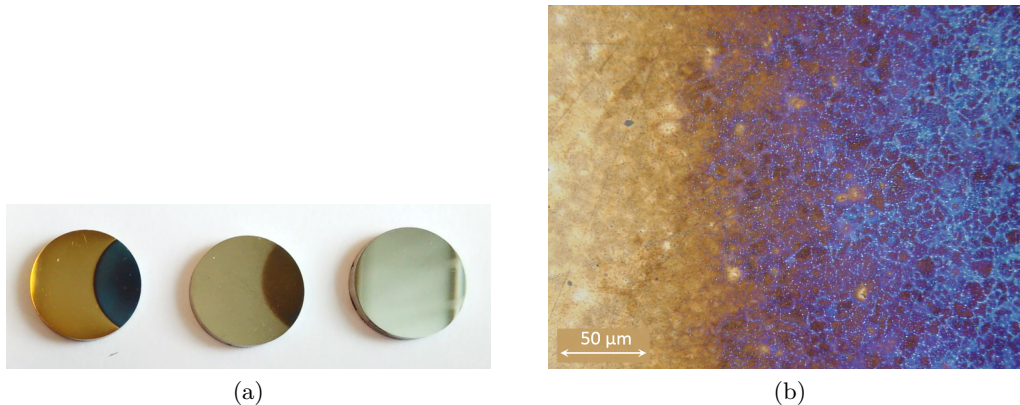


Abb. 5.10.: Fotografien von drei Proben (a), im MGT bei 800 °C, 860 °C und 900 °C gegläht (von links nach rechts), sowie in höherer Vergrößerung CLSM-Aufnahme (b) der linken Probe. Der Basisdruck des MGT betrug zum Zeitpunkt dieser Wärmebehandlungen $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgrund von Degradationserscheinungen der Dichtung.

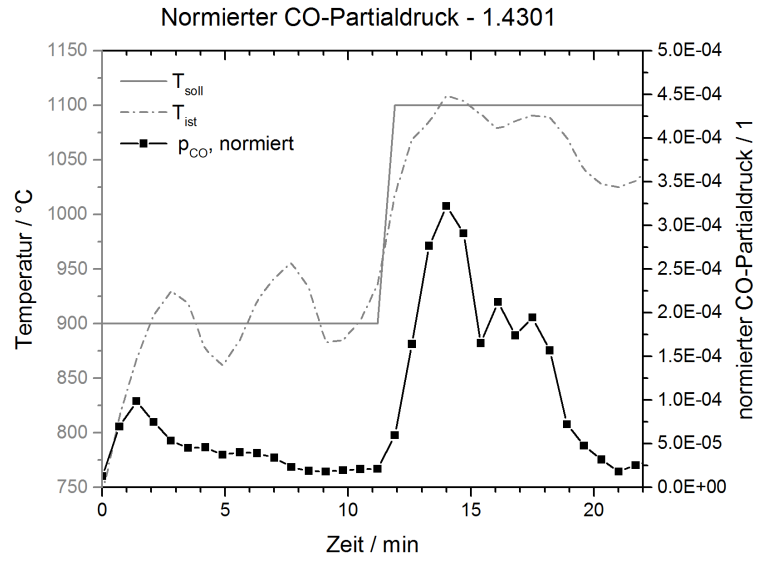
und beruhen auf der Ausbildung unterschiedlich dicker Oxidschichten, die durch Brechung des Lichts unterschiedliche Farben aufweisen. Eine blaue Schicht ist bei einem Oxidationsprozess erst nach dem Auftreten einer gelblich-roten Schicht nachzuweisen [58]. Dies könnte bedeuten, dass in umgekehrter Richtung eine gelblich-rote Schicht dünner und stärker reduziert ist als eine blaue Schicht. Bereits mit diesem Experiment ist daher ersichtlich, dass unterhalb von ca. 800 °C kein Ab-, sondern Aufbau der Oxidschicht stattfinden muss, wohingegen ab 900 °C der Desoxidationsprozess einsetzt.

5.3.1. Kohlenstoffmonoxid-Desorption

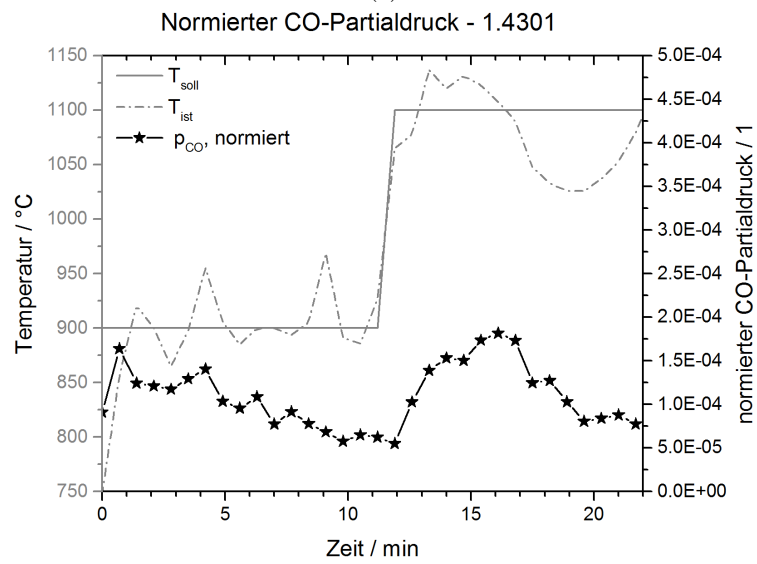
Das Desorptionsverhalten wurde untersucht, indem gleichzeitig mit einer Wärmebehandlung kontinuierlich Massenspektren aufgenommen wurden. Die Wärmebehandlung wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

- Halten auf 600 °C für 15 Minuten, um organische Kontaminationen zu entfernen
- Nach Ablauf der 15 Minuten Einstellen der Solltemperatur auf 900 °C, Beginn der Messung
- Nach Erreichen von 900 °C Halten für 10 Minuten
- Nach Ablauf der 10 Minuten Einstellen der Solltemperatur auf 1100 °C, die nach Erreichen wiederum 10 Minuten gehalten werden.

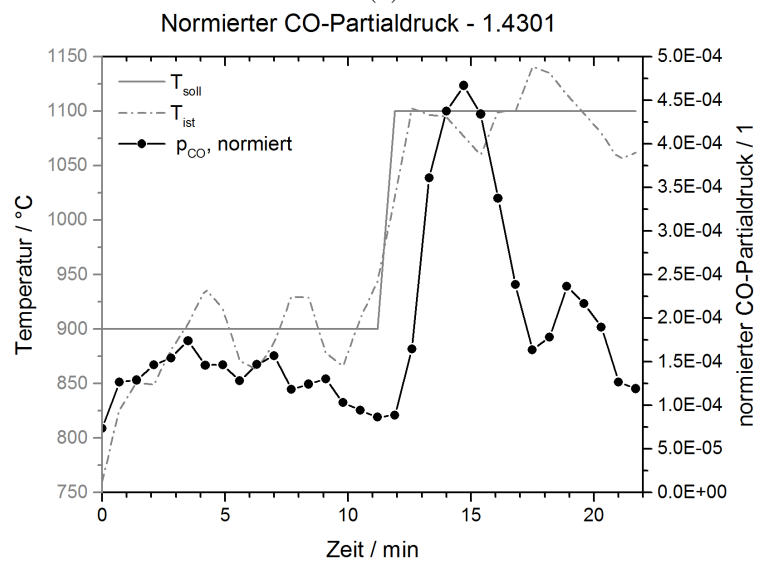
Um eine möglichst kurze Messdauer zu gewährleisten, wurde das Messfenster auf 10 – 30 amu beschränkt und mit einer Integrationsdauer von 0,5 amu/s gemessen. Dies ermöglicht die Aufnahme eines Spektrums ca. alle 40 Sekunden.



(a)



(b)



(c)

Abb. 5.11.: Zeitliche Verläufe des normierten CO-Partialdrucks für drei Proben ((a)-(c)).

Der CO-Partialdruck wurde wie in Kapitel 4, Gleichung 4.12 angegeben berechnet und als Funktion der Zeit aufgetragen. Da sich der Gesamtdruck der Probenkammer auch wegen Desorption von den Kammerwänden ändern konnte, wurde eine Normierung des CO-Partialdrucks mit dem Kammerdruck vorgenommen. Die zeitlichen Verläufe des normierten CO-Partialdrucks wurden zusammen mit den zeitlichen Verläufen der Ist- und Soll-Temperatur aufgetragen und ergeben die Graphen in Abbildung 5.11.

Bereits bei 900 °C ist CO-Desorption nachweisbar, ein Maximum wird aber erst bei der höheren Temperatur von 1100 °C erreicht. Die Latenzzeit τ , um die die CO-Desorption dem Temperaturanstieg nachläuft, wurde durch Anlegen von Geraden an die Flanken und Extrapolation auf die Zeitachse errechnet. Sie ist für die drei Graphen in Tabelle 5.8 zusammengefasst und beträgt im Mittel $1,5 \pm 0,2$ min.

Tabelle 5.8.: Latenzzeiten τ der Anstiege des CO-Partialdrucks bezogen auf den Temperaturanstieg.

	Latenzzeit τ / min
Probe 1	1,5
Probe 2	1,2
Probe 3	1,9
	$\bar{\tau} = 1,5 \pm 0,2$

5.3.2. Kohlenstoff-Diffusion

Mittels Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS) wurden Kohlenstoff-Tiefenprofile einer unbehandelten und einer wärmebehandelten Probe ermittelt. Die Maximaltemperatur von 900 °C wurde 10 Minuten gehalten.

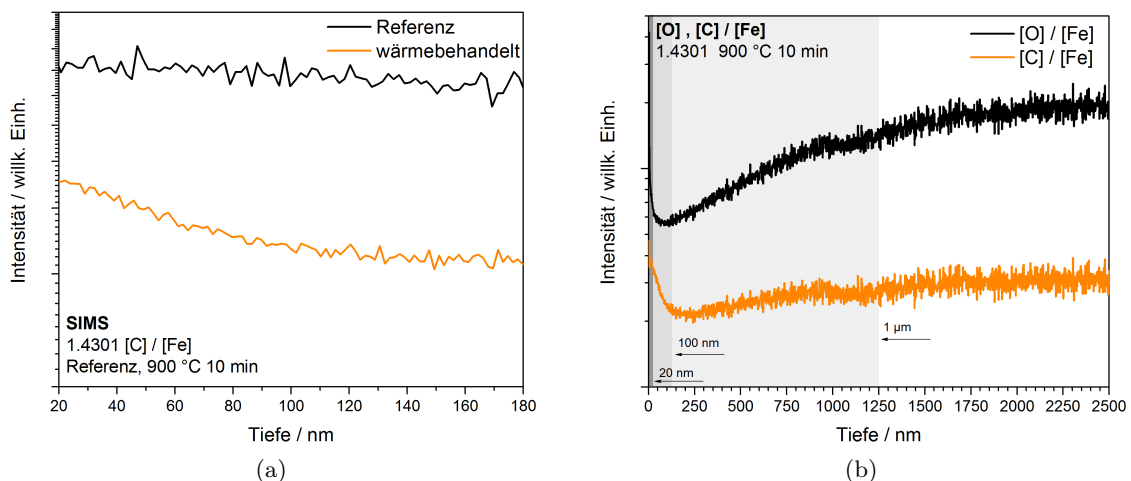


Abb. 5.12.: (a): Tiefenprofile des auf den Eisengehalt normierten Kohlenstoffgehalt der unbehandelten (schwarze Linie) und einer bei 900 °C für 10 Minuten wärmebehandelten Probe (orangefarbene Linie). (b): Tiefenprofile der auf den Eisengehalt normierten Sauerstoff- (schwarz) und Kohlenstoffgehalte (orangefarben) einer bei 900 °C für 10 Minuten wärmebehandelten Probe. Alle Verläufe sind halblogarithmisch aufgetragen.

Es ergaben sich die in Abbildung 5.12 (a) dargestellten Tiefenprofile des auf den Eisengehalt normierten Kohlenstoffgehalts.

Eine Oberflächenanreicherung des Kohlenstoffs nach Wärmebehandlung (orangefarbene Linie) ist im Vergleich mit der unbehandelten Probe (schwarze Linie) deutlich zu beobachten.

Ebenso wurden Sauerstoff-Tiefenprofile aufgenommen. Auf einer größeren Tiefenskala ist das Sauerstoffprofil zusammen mit dem Kohlenstoffprofil für die wärmebehandelte Probe in Abbildung 5.12 (b) zu sehen. Das Kohlenstoffprofil in Abbildung (b) entspricht dem in (a) mit erweiterter Tiefenskala.

In grau sind verschiedene Tiefenbereiche markiert. Ab einer Tiefe von ca. 20 nm können Oberflächenartefakte ausgeschlossen werden. 100 nm entsprechen der Tiefe der Kohlenstoffanreicherung, in der scheinbar teilweise auch Sauerstoff angereichert ist. Vor allem aber ist erkennbar, dass Kohlenstoff und Sauerstoff auf einer größeren Skala (1 μm) verarmt sind.

5.4. Zusammenfassung

Mit 1.4301 wurde der Stahl untersucht, der oft und erfolgreich mittels Vakuumlöten gefügt wird. Die Grundannahme dieser Arbeit besteht darin, dass die Oberflächenoxidschicht für einen erfolgreichen Lötprozess entfernt werden muss.

Mit *in situ* Wärmebehandlungen unter UHV-Bedingungen konnte nachgewiesen werden, dass Kohlenstoff und Sauerstoff komplett bzw. nahezu komplett von der Oberfläche entfernt werden. Bis auf die Anreicherung von Schwefel, ein bekanntes Phänomen bei Wärmebehandlungen von rostfreien Edelstählen unter UHV-Bedingungen, und möglicherweise Molybdän, konnte keine Segregation von Fremd- oder Begleitelementen festgestellt werden.

Wärmebehandlungen unter industriellen Bedingungen bewirken hervorragende Benetzung mit Silber-Kupfer-Lot, wobei das Silber durch die hohen Prozesstemperaturen weitestgehend verdampft ist. Benetzte Bereiche weisen Auflegierungseffekte auf, wie durch die aufgeschmolzene Form und den nachweisbaren Kupfergehalt der Körner ersichtlich ist.

In beiden Umgebungsdruckbereichen (UHV und Lötöfen) ist eine Verschiebung der Eisen- und Chromgehalte nachweisbar. In Abbildung 5.13 sind die Verhältnisse der mit EDX ermittelten Eisen- und Chromgehalte zu den jeweiligen Sollgehalten dargestellt. Es ist gut erkennbar, dass beide Arten der Wärmebehandlung eine Anreicherung des Eisens und eine Verarmung des Chroms innerhalb der Informationstiefe von EDX hervorrufen. Auf einen Vergleich mit den mit XPS und AES ermittelten Gehalten wurde an dieser Stelle verzichtet, da eine geeignete Referenz aufgrund der Oberflächenkontaminationen fehlt. Dennoch wurde der Effekt auch mit den elektronenspektroskopischen Methoden beobachtet.

Ebenso unabhängig vom umgebenden Druck weisen die ursprünglich blank polierten Proben nach Wärmebehandlung eine ausgeprägte Kornstruktur mit tiefen Korngrenzen auf. Die Benetzung bei Wärmebehandlung im Lötöfen zeigt an der Benetzungsfront Korngrenzeninfiltration auf, das Lot hat die Korngrenzen geflutet.

Desorptionsuntersuchungen belegen, dass Kohlenstoffmonoxid bereits bei 900 °C beginnt zu desorbieren und die Desorption nach Erreichen von 1100 °C ein Maximum aufweist. Das Einset-

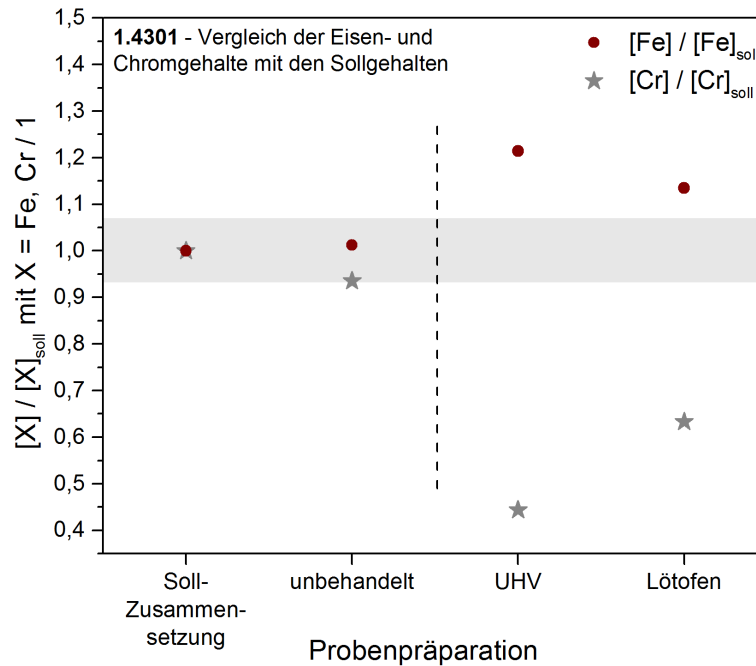


Abb. 5.13.: Mit EDX ermittelte Eisen- und Chromgehalte im Verhältnis zu den jeweiligen Sollgehalten, als Funktion der Probenbehandlung.

zen des Mechanismus, der Oberflächenoxide reduziert, ist durch die Desorptionsstudien bekräftigt worden, ebenso durch das Auftreten und Verschwinden von Anlauffarben bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen von Wärmebehandlungen. Die Kohlenstoffdiffusion wird vermutlich durch Wachstum und Neuausbildung der Korngrenzen begünstigt. Bereits bei 900 °C konnte eine Kohlenstoffanreicherung mittels SIMS beobachtet werden, was für das Einsetzen einer gerichteten Diffusion zur Oberfläche spricht.

Das für die Füge­technik günstige Verhalten ist möglicherweise auf Korngrenzen zurückzuführen: Sie begünstigen die Kohlenstoffdiffusion, die die Reduktion und damit Entfernung der Oberflächenoxide nach sich zieht, und bewirken durch Kapillareffekt die Ausbreitung des flüssigen Lots.

6. Wärmebehandlungen des Stahls 1.4762

Bei Wärmebehandlung im Vakuumlötofen bildet 1.4762 an der Oberfläche eine Aluminiumoxidschicht aus. Auf diese Schicht wird das schlechte Löt- und Benetzungsverhalten zurückgeführt; die Ausbildung der Oxidschicht ließ sich jedoch nicht bei allen Wärmebehandlungen beobachten.

6.1. Wärmebehandlungen unter Ultrahochvakuum

Analog zu den Wärmebehandlungen des Stahls 1.4301 wurden auch Proben des Stahls 1.4762 zunächst Wärmebehandlungen im Ultrahochvakuum unterzogen, bei denen der Basisdruck zwischen $1 \cdot 10^{-10}$ und $1 \cdot 10^{-8}$ mbar lag.

6.1.1. Zusammensetzung der Oberfläche

Die Zusammensetzung der Oberfläche vor und nach Wärmebehandlung wurde mittels XPS ermittelt, die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 6.2 (a) zu sehen. Die graue Linie ist der Probe vor, die schwarze Linie der Probe nach Wärmebehandlung zuzuordnen. Die Gehalte sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1.: Zusammensetzungen der Oberfläche von 1.4762 vor und nach Wärmebehandlung im UHV.

Element	Gehalte in at.%	
	Vor Wärmebehandlung	Nach Wärmebehandlung
Fe	10,0	30,7
Cr	4,9	21,5
C	30,8	13,4
O	50,5	5,4
Al	-	~2
Mo	2,2	11,3
Ti	-	8,9
Nb	-	4,4
V	-	2,3
Ca	1,6	-

Vor Wärmebehandlung ist die Zusammensetzung von organischen Kontaminationen durch Kontakt mit der Außenluft dominiert. Kohlenstoff und Sauerstoff machen über 80 at.% der Zusammensetzung aus, in absteigenden Gehalten sind zudem Eisen, Chrom, Molybdän und Kalzium nachweisbar. Analog wie schon bei 1.4301 ist unklar, ob Molybdän vor Wärmebehandlung

Teil der Oberflächenzusammensetzung ist oder ein Artefakt durch Messung des Probenhutes darstellt. Kalzium ist ebenso wie bei 1.4301 vermutlich ein Politurartefakt.

Nach Wärmebehandlung sind sowohl Sauerstoff als auch Kohlenstoff auf der Probe nachzuweisen. Eisen und Chrom sind jedoch nun die Hauptbestandteile der Oberfläche. Weiterhin ist eine Anreicherung kohlenstoffaffiner Elemente wie Titan, Niob und Vanadium an der Oberfläche zu beobachten. Der starke Anstieg des Molybdängehalts lässt vermuten, dass es sich um einen Bestandteil der Oberfläche und nicht um ein Messartefakt handelt, da Molybdän, ebenso wie Titan, Niob und Vanadium ein stabiles Karbid bildet. Die Theorie der Karbidbildung wird durch die Verschiebung des Kohlenstoffsignals hin zu niedrigeren Bindungsenergien gestärkt, wie aus Abbildung 6.2 (b) ersichtlich. Eine solche Absenkung der Bindungsenergie ist nur durch Bildung von Karbiden zu erreichen [59]. Aluminium konnte in Spuren nachgewiesen werden, allerdings ist die genaue Quantifizierung des Gehaltes durch Überlapp mit anderen Signalen erschwert. Es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass es sich um eine die Oberfläche bedeckende Oxidschicht handelt. Hierfür ist der Aluminiumgehalt um Größenordnungen zu klein, wie aus anschließenden Messungen geschlossen werden kann (Abschnitt 6.2.).

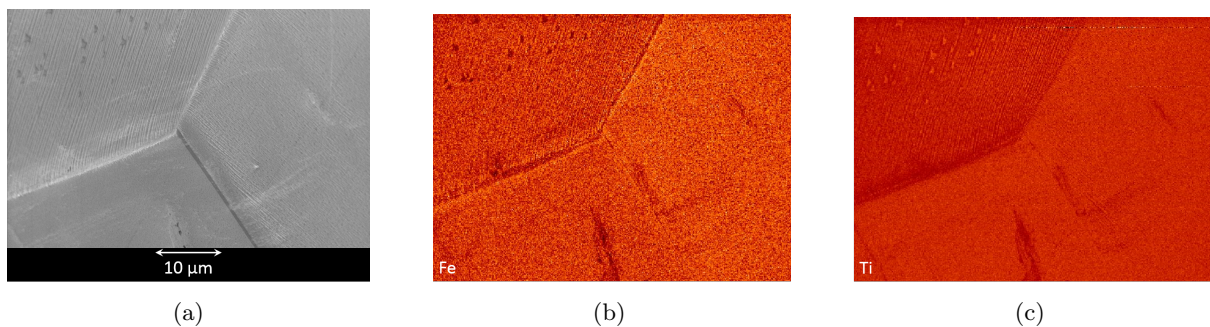
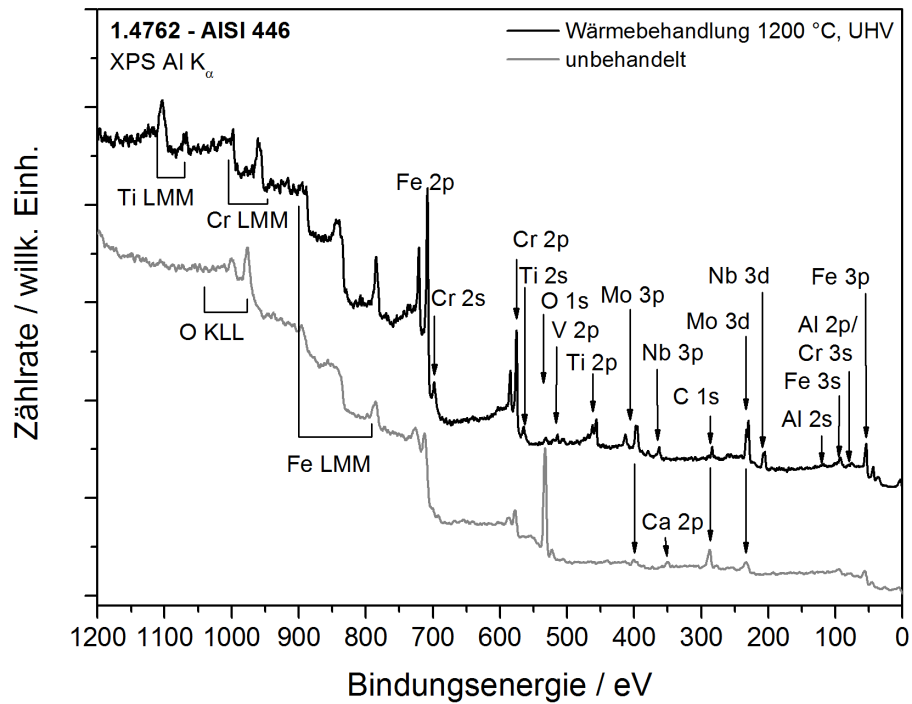
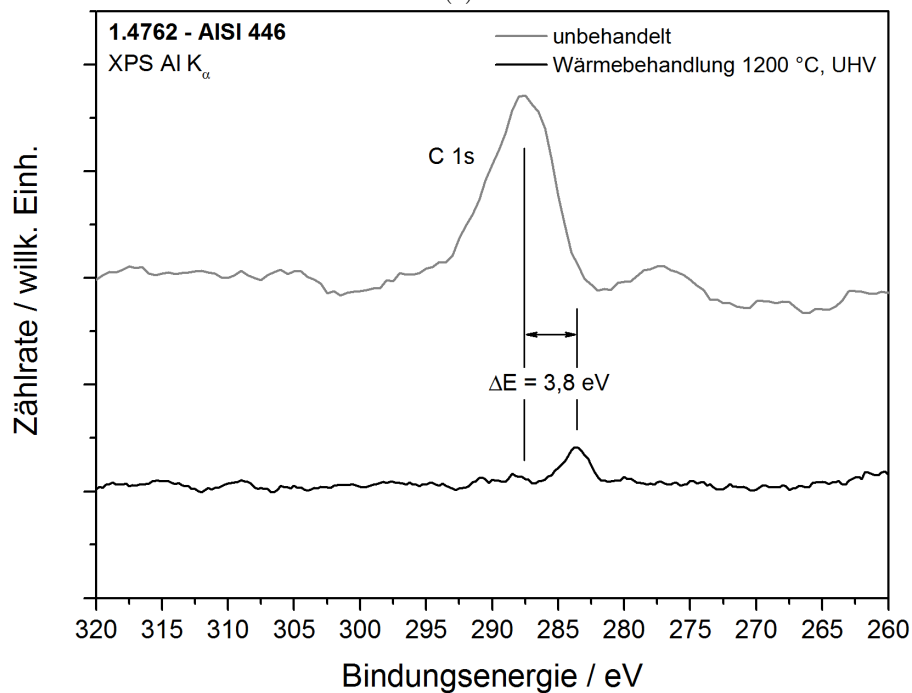


Abb. 6.1.: Element-Mapping des im REM-Bild (a) gezeigten Bereichs, aufgenommen im SE-Kontrast. Hier abgebildet Eisen (b) und Titan (c).

Aus dem Element-Mapping, das nach der Wärmebehandlung erstellt wurde, ist ersichtlich, dass sich die kohlenstoffaffinen Elemente sowohl flächig auf der Kornoberfläche verteilen, als auch lokalisiert in Ausscheidungen in der Matrix zu finden sind. Die Farbkodierung ist identisch zu der bei 1.4301 genutzten. Es ist gut zu erkennen, dass die titanreichen Ausscheidungen (helle Punkte im oberen linken Bereich des Titan-Mappings) den Bereichen von Eisenverarmung entsprechen (dunkle Punkte im Eisen-Mapping). Der Bereich der Mappings ist im REM-Bild in Abbildung 6.1 (a) zu sehen, die Verteilungen von Eisen in (b) und Titan in (c).



(a)



(b)

Abb. 6.2.: XP-Spektren vor (graue Linie) und nach Wärmebehandlung (schwarze Linie) im UHV. Der Basisdruck lag bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde 10 Minuten gehalten. Übersichtsspektren in (a) sowie Detailausschnitt des Kohlenstoffsignals in (b).

6.1.2. Optische Beschaffenheit und Gefüge

Schon am in Abbildung 6.1 (a) gezeigten REM-Bild ist zu sehen, dass 1.4762 nach Wärmebehandlung große, aber flache Kornoberflächen mit kaum ausgeprägten Korngrenzen zeigt. Das Bild wurde mit Sekundärelektronenkontrast aufgenommen, weswegen der Kontrast im Bild in erster Linie auf Topographie zurückzuführen ist.

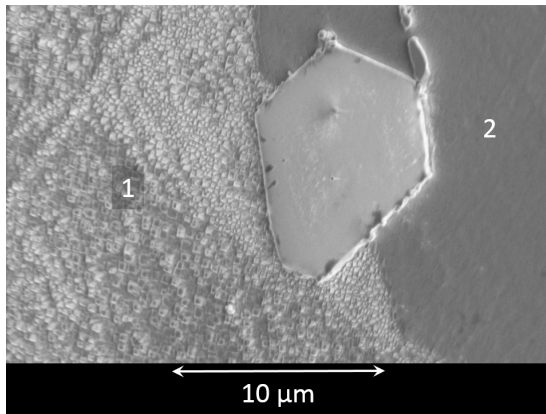
Der Einfluss von Wärmebehandlungen auf das Gefüge wurde ebenso wie bei 1.4301 mittels mit V2A-Beize geätzter Proben ermittelt. In Abbildung 6.3 sind CLSM-Aufnahmen vor (c) und nach Wärmebehandlung (d) abgebildet, (e) zeigt den Bereich aus (c) in 3D. Es ist gut zu erkennen, dass die verschiedenen Körner unterschiedlich geätzt worden, insbesondere sind erhabene flächige Ausscheidungen zu beobachten. Nach Wärmebehandlung weisen die Kornoberflächen flächige erhabene Bereiche auf. Die Korngrenzen wirken schmal.

Tabelle 6.2.: Elementkonzentrationen an den Messpunkten und -bereichen in Abbildung 6.3, die entsprechenden Spektren sind im Anhang in Abbildung A.8 und A.9 abgebildet.

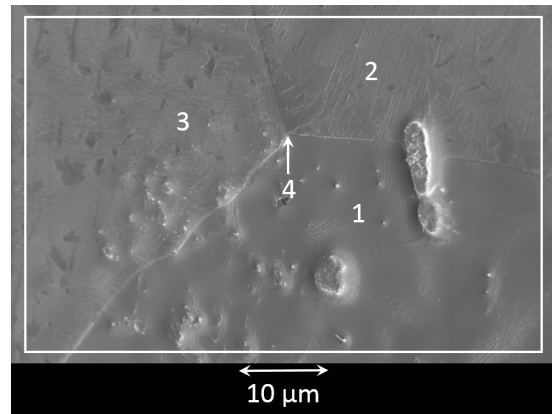
Element	Gehalte in at. %				
	Vor Wärmebehandlung		Übersicht		
	(1)	(2)			
Fe	8	7	6		
Cr	-	-	-		
C	61	61	68		
O	27	27	23		
Ni	4	5	4		
	Nach Wärmebehandlung				Übersicht
	(1)	(2)	(3)	(4)	
Fe	11	11	10	-	10
Cr	11	10	12	-	6
C	42	45	46	69	51
O	21	26	33	11	23
Al	7	8	-	8	9
Ti	5	1	-	12	-

Die selektive Ätzung ist im REM-Bild der geätzten Probe, zu sehen in Abbildung 6.3 (a), noch besser erkennbar. Die Ätzung hat in einigen Bereichen der Probe, wie etwa in der Abbildung auf der linken Seite, zu würfelförmigen Strukturen geführt. Auch im REM sind flächige Ausscheidungen zu beobachten. Der Effekt der Wärmebehandlung ist in der Abbildung (b) zu sehen. Die Ziffern und das Rechteck bezeichnen die Stellen, an denen Punkt- bzw. Übersichtsmessungen mittels AES durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Aufgrund starker Aufladungseffekte konnte die flächige Ausscheidung in Abbildung (a) nicht untersucht werden.

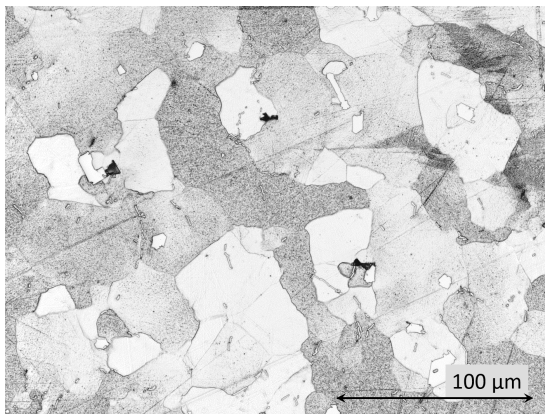
Es fällt auf, dass nach Ätzung ebenso wie bei 1.4301 kein Chrom mehr an der Oberfläche der Matrix nachweisbar ist. Als Begleitelement ist Nickel nachweisbar. Die Zusammensetzung der



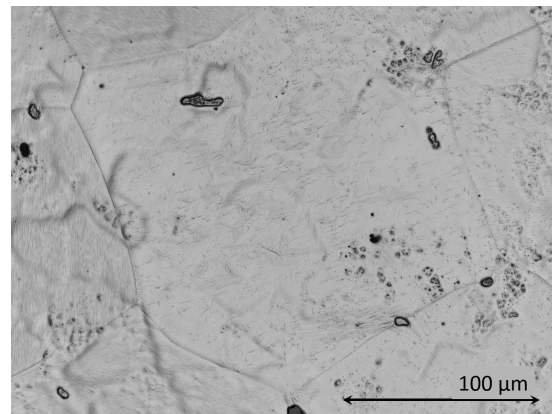
(a)



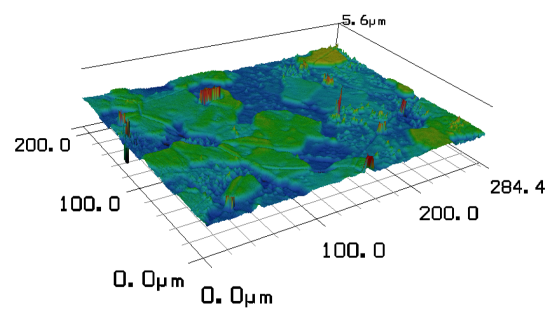
(b)



(c)



(d)



(e)

Abb. 6.3.: REM (a, b)- und CLSM-Aufnahmen (c-e) einer mit V2A-Beize geätzten Probe; vor Wärmebehandlung (a, c) und nach Wärmebehandlung (b, d, e).

Oberfläche wird, wie durch die Durchführung der Messung *ex situ* zu erwarten, von Kohlenstoff und Sauerstoff dominiert.

Nach Wärmebehandlung sind Eisen und Chrom zu gleichen Teilen auf der Kornoberfläche nachweisbar (Messpunkte 1-3), jedoch nicht in den Korngrenzen, in denen sich Aluminium und Titan angereichert haben. Hier ist auch zu beobachten, dass Kohlenstoff sehr stark angereichert ist, was vermuten lässt, dass es sich nicht ausschließlich um einen Kontaminationseffekt handelt, sondern auch um das Vorliegen von Kohlenstoffverbindungen wie Karbide.

Im Vergleich zu den Wärmebehandlungen, deren Ergebnisse in Tabelle 6.1 gezeigt wurden, konnte hier erheblich mehr Aluminium nachgewiesen werden, allerdings sind die Gehalte noch immer zu gering für die erwartete Schicht.

6.1.3. Zusammensetzung des Volumens

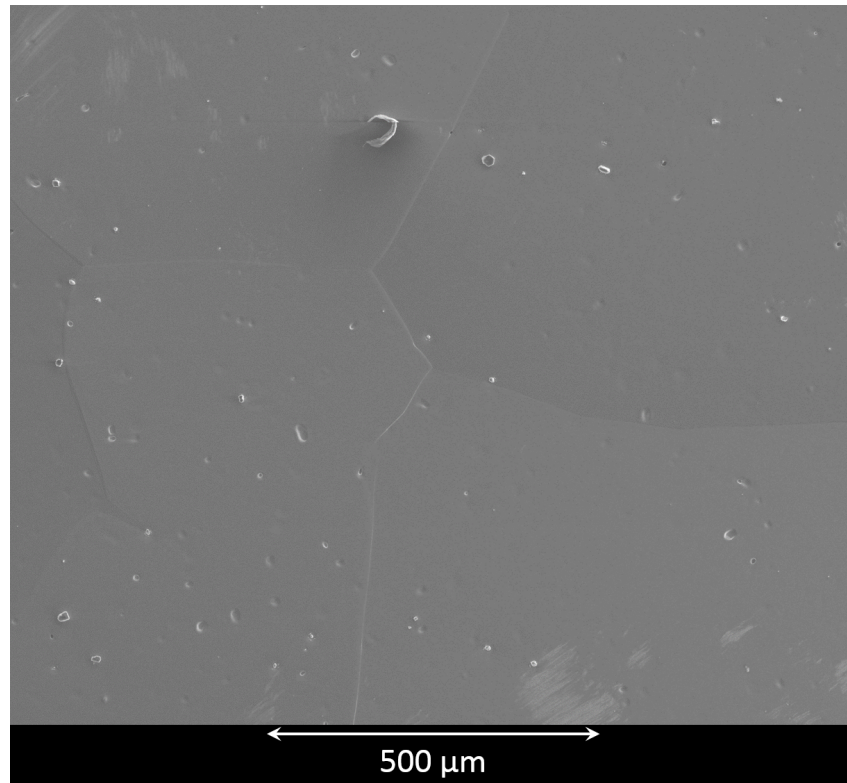
Abbildung 6.4 (a) zeigt eine REM-Übersichtsaufnahme über mehrere Körner im Sekundärelektronenkontrast. In einem Ausschnitt höherer Vergrößerung ((b) links und nochmals höher vergrößert rechts) ist eine Ausscheidung zu sehen, die zu sogenanntem Korngrenzen-Pinning geführt hat. Sie besteht, wie durch eine EDX-Punktmessung nachweisbar, aus Aluminium sowie geringen Anteilen Eisen und Chrom. Die Zusammensetzungen der Körner sowie der Ausscheidung sind in Tabelle 6.3 im Vergleich zur Sollzusammensetzung nach Herstellerangaben [44] zusammengefasst.

Die Zusammensetzungen der Körner weichen nur unerheblich durch Spurenanteile von Molybdän bzw. Niob voneinander ab (siehe hierzu die Spektren A.10 (a) und (b)). Es ist erkennbar, dass Eisen und Chrom im Vergleich zur Sollzusammensetzung angereichert bzw. verarmt sind. Der Kohlenstoffanteil ist stark erhöht. Aluminium und Silizium entsprechen im Wesentlichen den Sollgehalten, als einziges Begleitelement konnte Niob (bzw. an einer anderen Stelle Molybdän) nachgewiesen werden.

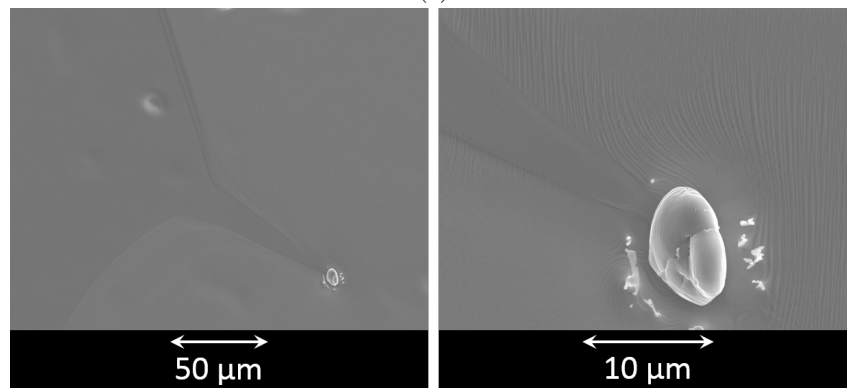
Im Vergleich zu den elektronenspektroskopischen Analysen fällt auf, dass die als Karbide auftretenden Begleitelemente nicht oder nur in Spuren nachzuweisen sind. Insbesondere konnte kein Titan und nur vereinzelt Molybdän und Niob nachgewiesen werden.

Tabelle 6.3.: Zusammensetzung des Volumens von 1.4762 nach Wärmebehandlung im UHV im Vergleich zur Sollzusammensetzung.

Element	Gehalte in at.%		
	Sollzusammensetzung	Nach Wärmebehandlung	Ausscheidung in Abb. 6.4 (b)
Fe	66,1	73,9	3,3
Cr	26,4	15,6	0,9
C	0,5	5,6	-
O	-	-	-
Al	3,3	2,2	95,8
Mn	1,0	-	-
Si	2,6	2,3	-
Nb / Mo	-	< 1	-



(a)



(b)

Abb. 6.4.: REM-Aufnahmen einer unter UHV wärmebehandelten Probe. (a) zeigt eine Übersicht mehrerer Körner, (b) zeigt einen Detailausschnitt (links) sowie die Ausscheidung in höherer Vergrößerung (rechts).

Die mit V2A-Beize geätzten Proben wurden zusätzlich zu den Auger-Analysen (Tabelle 6.2) noch mittels EDX in einer Mikrosonde untersucht. Diese Anlage ermöglicht dank REM-Bildgebung im BSE-Kontrast die orts aufgelöste Untersuchung mit EDX, ist allerdings nicht ideal für die Bestimmung von Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalten geeignet. In Abbildung 6.5 sind die entsprechenden Bilder vor (a) und nach (b) Wärmebehandlung abgebildet. Im Gegensatz zum bisher verwendeten Kontrast der Sekundärelektronen ist hier der Kontrast der rückgestreuten Elektronen (BSE) ausgenutzt worden, was in erster Linie zu einem Materialkontrast führt. Die dunklen Bereiche entsprechen also Lokalisierungen leichterer Elemente als in der umgebenden Matrix vorhandenen. Die Ziffern bezeichnen die Messpunkte der EDX-Messungen, deren resultierende Zusammensetzungen in Tabelle 6.4 zusammengetragen sind.

Tabelle 6.4.: Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 6.5.

Element	Gehalte in at. %				
	Vor Wärmebehandlung				
	(1)	(2)	(3)	(4)	
Fe	69,2	69,2	29,3	-	
Cr	25,0	24,7	70,3	-	
Al	2,2	2,4	-	48,0	
Si	3,1	3,1	-	-	
Mo	0,1	0,1	0,2	-	
Ni	0,4	0,5	0,2	-	
N	-	-	-	52,0	
			+ C		
Nach Wärmebehandlung					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Fe	70,7	71,0	70,6	45,9	-
Cr	23,7	23,6	23,3	52,6	-
Al	2,3	2,3	2,5	0,4	46,6
Si	3,3	3,0	3,1	0,6	-
Mo	0,1	0,1	0,1	-	-
Ni	0,4	0,4	0,4	-	-
N	-	-	-	-	53,4
Mg	-	-	-	0,2	-
Zr	-	-	-	0,1	-
Ti	-	-	-	0,2	-

Messpunkte (1) und (2) bezeichnen die Matrix verschiedener Körner, die unterschiedlich hell wirken. Jedoch ist an der nahezu identischen Zusammensetzung zu erkennen, dass es sich bei dem Kontrast der Körner wohl primär um einen topographischen Kontrast handelt, hervorgerufen durch die selektive Ätzung. Die flächigen Ausscheidungen (3) enthalten verstärkt Chrom. Hier konnte zusätzlich ein erheblicher Anteil Kohlenstoff (6-7 wt.%) nachgewiesen werden, sodass es sich bei den Ausscheidungen, wie bereits vermutet, wahrscheinlich um Chromkarbide handelt. Die dunklen Bereiche (4) bestehen aus stöchiometrisch nahezu reinem Aluminiumnitrid (AlN). Diese sind nach Wärmebehandlung (Abbildung (b), Punkt (5)) erhalten geblieben. Nach der

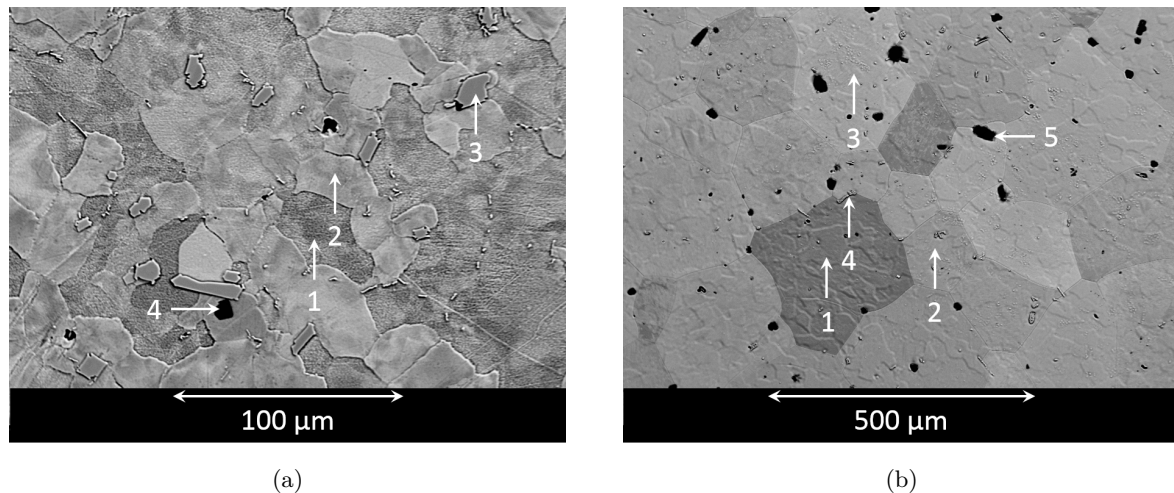


Abb. 6.5.: REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast einer mit V2A-Beize geätzten Probe; vor Wärmebehandlung (a), nach Wärmebehandlung (b). Die Pfeile und Ziffern bezeichnen Messpunkte der EDX-Mikrosonde.

Wärmebehandlung weichen die Zusammensetzungen der Matrix (Punkte 1-3) weder voneinander ab, noch haben sie sich durch die Wärmebehandlung signifikant verändert. Chromreiche Ausscheidungen sind ebenso nochmals nachweisbar, allerdings erscheinen sie nun abgerundet und weniger flächig; zudem ist der Chromanteil geringer als vor Wärmebehandlung.

6.2. Wärmebehandlungen unter Hochvakuum

Im Anschluss an die Wärmebehandlungen unter UHV wurden nun die Auswirkungen einer Wärmebehandlung in einem industriellen Lötöfen untersucht. In der gleichen Charge wurden Proben behandelt, jeweils mit und ohne appliziertem Silber-Kupfer-Lot. Das Lot benetzte überhaupt nicht, sondern ballte sich zu einer Kugelform zusammen. Diese Kugel blieb bei einer Probe haften und fiel von der anderen herunter. Im Gegensatz zu den Wärmebehandlungen unter UHV, bei denen mit bloßem Auge eine deutliche Facettierung durch Kornwachstum erkennbar war, erschienen die Proben auf der Oberseite einheitlich bläulich-grau.

Bei einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar wurde die Maximaltemperatur von 1150 °C innerhalb von drei Stunden erreicht und 15 Minuten gehalten. Die Proben des Stahls 1.4301 wurden in der selben Charge behandelt, die Auswirkung dieser Wärmebehandlung wurden in Kapitel 5 besprochen.

6.2.1. Zusammensetzung und optische Beschaffenheit der Oberfläche

Abbildung 6.6 (a) zeigt ein XP-Spektrum, das nach Wärmebehandlung im Lötöfen aufgenommen wurde.

Der optisch erkennbare Unterschied in der Probenoberfläche zu den Wärmebehandlungen unter UHV spiegelt sich auch in der Zusammensetzung wieder. Weder Eisen, noch Chrom sind nachweisbar, stattdessen sind neben der zu erwartenden organischen Kontamination mit Sauer-

stoff und Kohlenstoff auch Aluminium und Molybdän in hohen Anteilen nachweisbar, sowie Silizium als Spur. Dies spricht für das Vorhandensein einer Schicht auf der Oberfläche, die die Detektion der Stahlmatrix und damit von Eisen und Chrom verhindert.

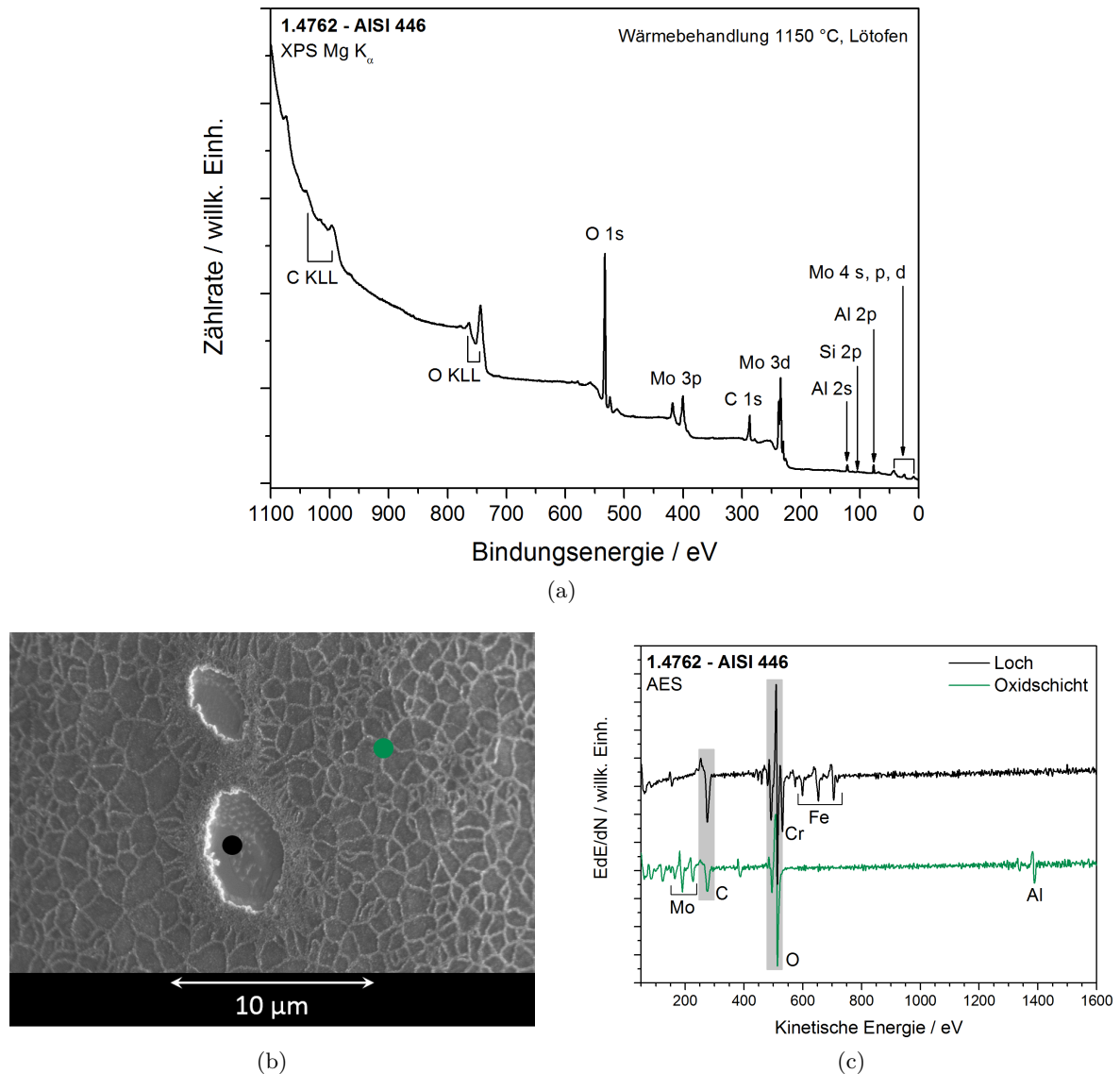


Abb. 6.6.: XP-Spektrum der ohne Lot behandelten Probe (a) sowie Kennzeichnung der Messpunkte im REM-Bild (b) der in (c) gezeigten AE-Spektren.

In Abbildung 6.6 ist in (b) ein REM-Bild im SE-Kontrast abgebildet, auf dem in grün und schwarz die Messpunkte der Auger-Spektren in (c) markiert sind. Es ist deutlich zu sehen, dass sich an der Oberfläche nicht das von den Behandlungen unter UHV bekannte grobkörnige Gefüge an der Oberfläche ausgebildet hat, sondern eine von Löchern durchsetzte Schicht. Löcher dieser Schicht weisen eine starke Chromanreicherung aus, wie am starken Chromsignal im Spektrum (schwarze Linie) erkennbar. Die Schicht selbst (grünes Spektrum) besteht neben organischer Kontamination aus Sauerstoff, Molybdän und Aluminium. Weder Eisen noch Chrom sind detektierbar. Diese Ergebnisse decken sich mit denen der XPS-Untersuchung. Alle aus den Spektren ermittelten Zusammensetzungen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5.: Zusammensetzungen der Oberfläche von 1.4762 nach Wärmebehandlung im Lötöfen, ermittelt mit XPS und AES (Punktmessungen neben und in einem Loch in der Schicht, siehe Abbildung 6.6 (b)).

Element	Gehalte in at.%		
	Nach Wärmebehandlung – XPS	Auf der Schicht – AES	In Loch – AES
Fe	-	-	9
Cr	-	-	12
C	27,1	20	33
O	50,1	41	45
Al	10,4	21	-
Mo	11,5	12	-
Si	0,9	-	-
S	-	-	1

6.2.2. Zusammensetzung des Volumens

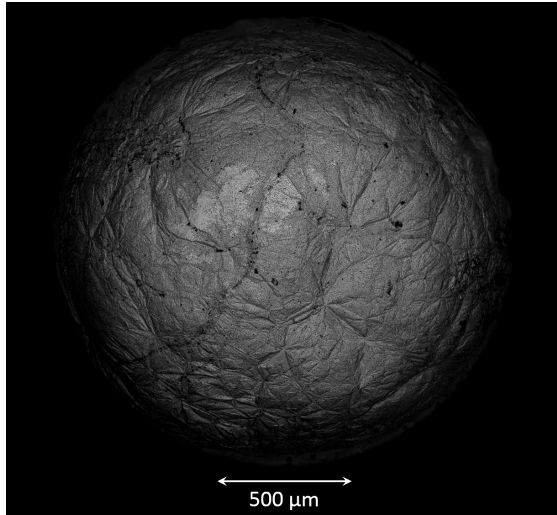
Das auffälligste Merkmal der mit Lot wärmebehandelten Probe war der zusammengeballte Lottropfen. Seine Oberfläche ist in Abbildung 6.7 (a) zu sehen. In Abbildung (b) ist zu sehen, dass der Tropfen mit einer Basis an der Probenoberfläche haftet. Auf der Oberfläche des Tropfens (c) ist im Materialkontrast der BSE gut zu erkennen, dass sich silber- und kupferreiche Phasen ausgebildet haben. Weiterhin ist gut zu sehen, dass die Außenhaut beim Erstarren unter Spannung stand. In Abbildung (d) ist auf dem unbenetzten Bereich die Schicht mit einem der darin verteilten Löchern zu sehen.

Abbildung 6.8 zeigt in (a) den Rand der Basis des Lottropfens, (b) zeigt die Schicht, die sich im nicht mit Lot bedeckten Bereich überall auf der Probenoberfläche ausgebildet hat.

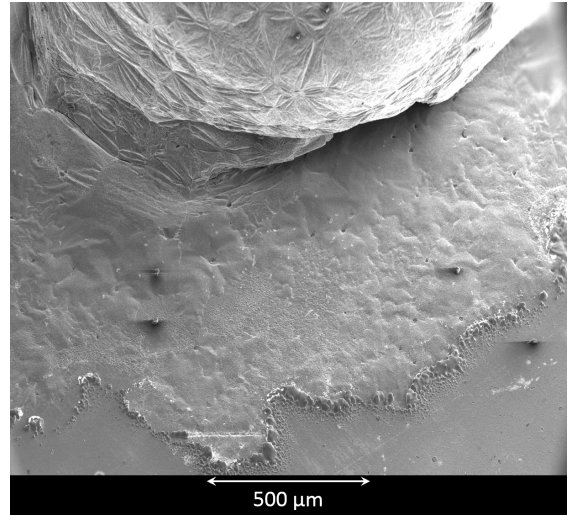
Tabelle 6.6.: Mit EDX ermittelte Zusammensetzungen. (0): Soll, (1): unbehandelte Referenz, (2): ohne Lot wärmebehandelt, (3): mit Lot wärmebehandelt (unbenetzt), (4): Punktmessung in der Schicht, (5): Punktmessung in einem Loch.

Element	Gehalte in at.%					
	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Fe	66,1	66,5	34,7	35,6	41,0	25,1
Cr	26,4	23,4	12,7	16,0	10,9	61,4
C	0,5	5,7	4,7	3,1	2,0	13,1
O	-	-	28,3	25,9	25,1	-
Al	3,3	2,9	17,9	17,3	18,9	-
Mo	-	-	0,7	1,0	1,3	-
Si	2,6	1,6	0,9	0,9	0,9	-
Mn	1,0	-	-	-	-	0,5

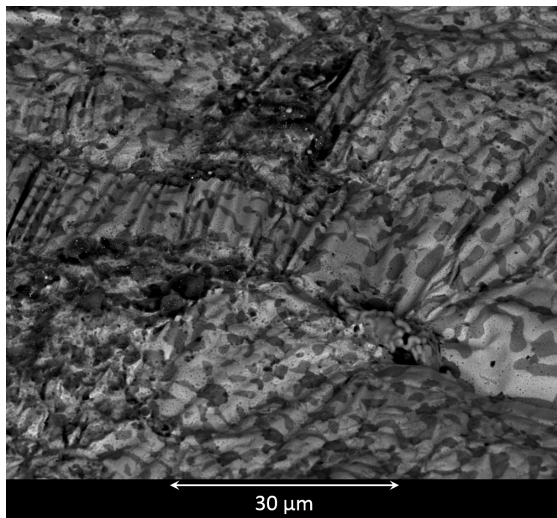
In Tabelle 6.6 sind mit EDX ermittelte Zusammensetzungen zusammengefasst. (0) bezeichnet die Sollzusammensetzung nach Herstellerangaben, (1) die unbehandelte Referenz, (2) die ohne, (3) die mit Lot wärmebehandelte Probe (auf einem nicht vom Lot bedeckten Bereich, Abbildung 6.8 (b)), (4) eine Punktmessung auf der Schicht und (5) in dem Loch, jeweils aus



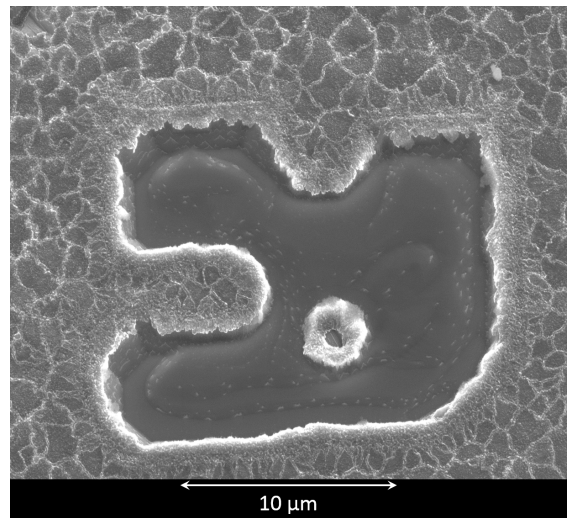
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 6.7.: REM-Aufnahmen nach Wärmebehandlung im Lötöfen. (a) und (c) wurden mit BSE, (d) mit SE und (b) mit SE unter einem Neigungswinkel der Probe von 52° aufgenommen.

Abbildung 6.7 (d). Es ist gut zu erkennen, dass die Referenzprobe eine erhebliche Kohlenstoffanreicherung im Vergleich zur Sollzusammensetzung aufweist, die sich offenbar durch die gesamte Herstellungscharge gezogen hat. Die Wärmebehandlungen hatten keinen großen Einfluss auf die ermittelten Kohlenstoffanteile. Es ist ebenso deutlich zu sehen, dass Aluminium und Sauerstoff im großen Maß die Zusammensetzung der wärmebehandelten Proben bestimmen. Hierbei macht es keinen großen Unterschied, ob mit oder ohne Lot wärmebehandelt wurde – die Zusammensetzung der Schicht im vom Lot unbedeckten Bereich ist also von der Lotapplikation unabhängig.

Weiterhin wird deutlich, dass bei einer Mittelung über die Schicht (Messpunkt (3)) die Chrom- und Kohlenstoffgehalte höher sind als bei der Punktmessung (4). Die Zusammensetzung der untersuchten Löcher deutet darauf hin, dass möglicherweise das Vorhandensein von Chromkarbiden lokal die Bedeckung bzw. das Wachstum der Schicht gehindert hat. Dies erklärt auch die Verschiebung der Chrom- und Kohlenstoffanteile: Werden die Löcher in die Messung mit aufgenommen, so werden die erhöhten Anteile über die Fläche gemittelt.

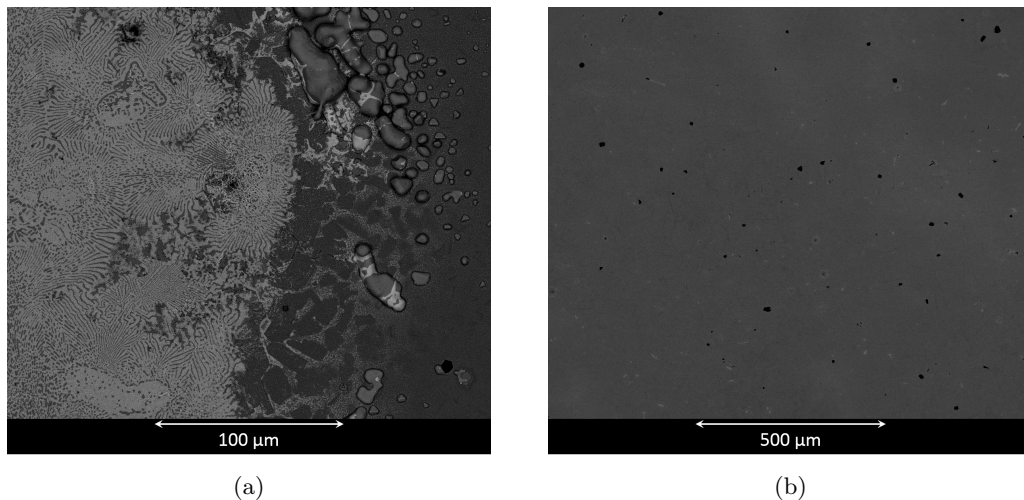


Abb. 6.8.: REM-Aufnahmen nach Wärmebehandlung im Lötoven. (a) zeigt den Rand der Basis, auf der der Lottropfen auf der Probe haftet, (b) die Schicht mit darin verteilten Löchern im unbenetzten Bereich. Beide Bilder wurden mit BSE aufgenommen.

In Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse von zwei Methoden dargestellt, um das Vorhandensein einer Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche zu belegen. In (a) ist ein Linescan dargestellt – der Übersichtlichkeit halber werden hier nur die Verläufe von Aluminium, Chrom und Sauerstoff gezeigt. Der Pfad des Scans ist im REM-Bild in (b) zu erkennen (weißer Pfeil). Dieses Bild wurde im SE-Kontrast unter 52°-Neigung der Probe aufgenommen. Schließlich wurden auf einem Bereich der Schicht Spektren mit 10, 15 sowie 20 kV Anregungsspannung aufgenommen. Die Energie des Primärstrahls korreliert direkt mit der Informationstiefe, 10 kV ergeben also die geringste, 20 kV die höchste Informationstiefe. Die aus den Spektren ermittelten Gehalte von Eisen, Aluminium und Sauerstoff wurden wie in der Graphik angegeben ins Verhältnis gestellt und als Funktion der Anregungsspannung aufgetragen (c).

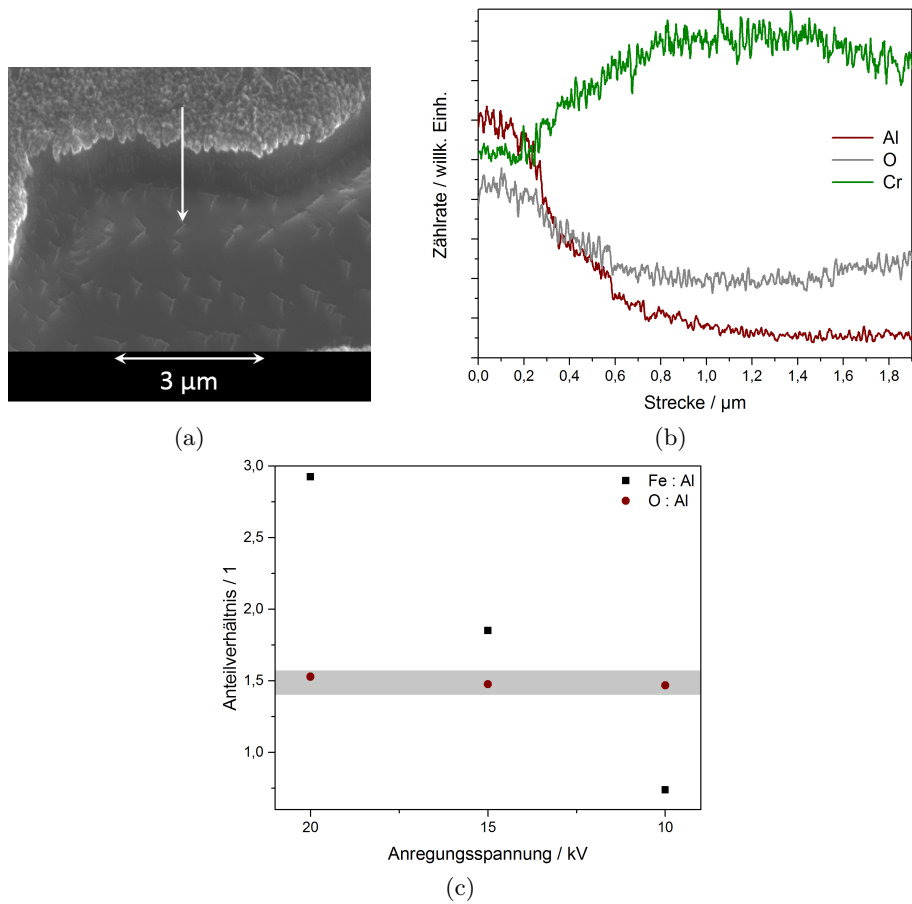


Abb. 6.9.: EDX-Linescan, gemessen von der Schicht aus in ein Loch hinein (b), gemäß der Kennzeichnung in (a); sowie die Verhältnisse der Gehalte von Eisen zu Aluminium sowie von Sauerstoff zu Aluminium als Funktion der Anregungsspannung, gemessen auf einem Bereich der Schicht (c).

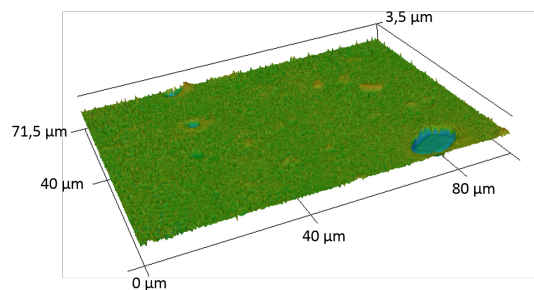


Abb. 6.10.: 3D-Darstellung der CLSM-Aufnahme eines Lochs in der Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche von 1.4762 nach Wärmebehandlung im Lötöfen.

Es ist sehr gut zu sehen, dass das Verhältnis von Eisen zu Aluminium sinkt, je geringer die Informationstiefe ist, das Verhältnis von Sauerstoff zu Aluminium jedoch konstant beim stöchiometrischen Wert von 1,5 bleibt. Daraus kann geschlossen werden, dass sich auf der Oberfläche eine Schicht aus Aluminiumoxid gebildet hat, die die Stahlmatrix bedeckt. Aus dem Linescan kann eine Dicke zwischen 200–500 nm abgeschätzt werden. Mit CLSM ausgewertete Schichtdicken (die genutzte Profilmessung ist im Anhang in Abb. A.12 hinterlegt) ergeben eine Dicke von rund 440 nm, in guter Übereinstimmung mit dem zuvor ermittelten Wert. Die 3D-Darstellung ist in Abbildung 6.10 zu sehen.

6.3. Entstehung und Vorliegen von Aluminiumoxid

6.3.1. Modellierung mittels FactSage

Um die Diskrepanz im Verhalten zwischen UHV und Lötöfen zu verstehen, wurde auf thermodynamische Modellierungen mittels FactSage zurückgegriffen.

Für die Modellierung werden der Software die Stoffmengenanteile der gewünschten Elemente sowie eine Temperatur- und Druckspanne vorgegeben. Es werden dann unter Nutzung der hinterlegten Datenbanken¹ die Phasen errechnet, die beim jeweiligen Parameterpaar Druck und Temperatur zur minimalen Gibbs-Energie führen. Berücksichtigt werden nur stöchiometrische Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Genaueres kann [60] und [61] entnommen werden.

Als Ausgangslage wurde die Zusammensetzung der Probenoberfläche nach Wärmebehandlung im UHV genutzt und darauf aufbauend variiert, siehe Tabelle 6.7. Die Größenordnungen wurden gewahrt, aber es stellte sich heraus, dass das Verhalten vom genauen Wert der Konzentration unabhängig war. Die wichtigsten Erkenntnisse sollen hier zusammengefasst werden:

- Das entscheidende Element ist Kohlenstoff. Sein Vorhandensein bestimmt maßgeblich, welche Phasen gebildet werden. Bei Vorhandensein bilden sich Molybdän- sowie Titankarbid, sodass Sauerstoff als Bindungspartner für Aluminium zur Verfügung steht. Liegt kein Kohlenstoff vor, so bildet sich Titanoxid und kein Aluminiumoxid.
- Kann sich Aluminiumoxid bilden, so ist sein Vorliegen vom Parameterpaar Druck und Temperatur abhängig. Bei geringen Drücken ist die maximale Temperatur, bei der eine Al_2O_3 -Phase stabil vorliegt, wesentlich geringer als bei höheren Drücken. Dieser Effekt ist graphisch in Abbildung 6.11 dargestellt.
- Die in der Modellierung berücksichtigten karbidbildenden Elemente (Molybdän und Titan) bilden Karbide, die grundsätzlich bei einem gegebenen Druck bei höheren Temperaturen in Gasphase übergehen als gleichzeitig vorliegendes Aluminiumoxid.

Es ist zu beachten, dass in der Realität, insbesondere bei den Wärmebehandlungen im Labormaßstab, nicht immer thermodynamisch stabile Phasen gebildet werden. So wird in der Modellierung nur berücksichtigt, was sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, insbesondere

¹Die genutzten Datenbanken waren FactPS, FToxid sowie FTlite.

Tabelle 6.7.: Wahl der Gehalte für die Berechnungen mit FactSage in at. %.

Element	C	O	Fe	Cr	Al	Ti	Mo
Gehalt (at.%)	0, 10	5	31	21	2-10	2-10	10

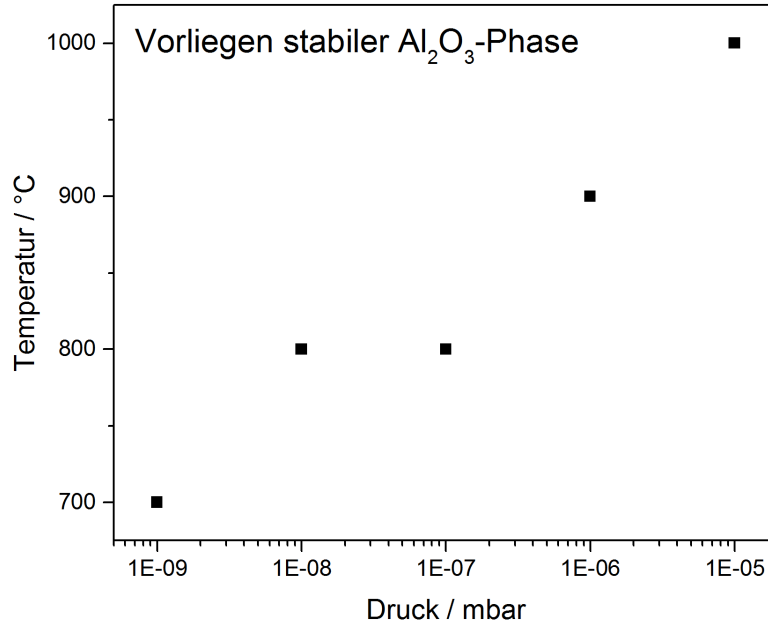


Abb. 6.11.: Vorliegen stabiler Al_2O_3 -Phasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, ermittelt durch Modellierungen mit FactSage.

also keine Mischkarbide oder -oxide. Durch die schnellen Abkühlzeiten ist es durchaus möglich, dass metastabile Zustände eingefroren werden, die zumindest die Analyse *in situ* überdauern.

Ebenso muss beachtet werden, dass FactSage keine Oberflächeneffekte mit einbezieht. Bei der Berechnung werden zusätzliche Energieanteile, die an Oberflächen auftreten, nicht berücksichtigt.

Dennoch gibt die Modellierung einen Hinweis darauf, worauf die Diskrepanz im Verhalten zurückzuführen ist: Bei den Wärmebehandlungen im UHV war die Temperatur beim gegebenen Druck zu hoch, um Aluminiumoxid stabil auf der Oberfläche zu halten. Hingegen war die im Lötofen erreichte Temperatur nicht hoch genug, um beim entsprechend höheren Druck den Übergang in die Gasphase zu ermöglichen. Es ist nicht wahrscheinlich, dass reines Al_2O_3 unzersetzt in die Gasphase übergeht, möglicherweise spielt hier die Reduktion zu einem flüchtigen Suboxid wie Al_2O eine Rolle. Sowohl Titan als auch Kohlenstoff könnten reduzierend wirken.

6.3.2. Experimentelle Überprüfung

Um die Modellierung experimentell zu überprüfen, wurde der Basisdruck bei $1 \cdot 10^{-8}$ mbar konstant gehalten und die Maximaltemperatur von 700–1200 °C variiert. Die Haltezeit betrug bei jeder Wärmebehandlung 10 Minuten. Abbildung 6.12 zeigt XP-Spektren, die *in situ* nach Wärmebehandlungen bei konstantem Basisdruck, aber variierender Maximaltemperatur aufge-

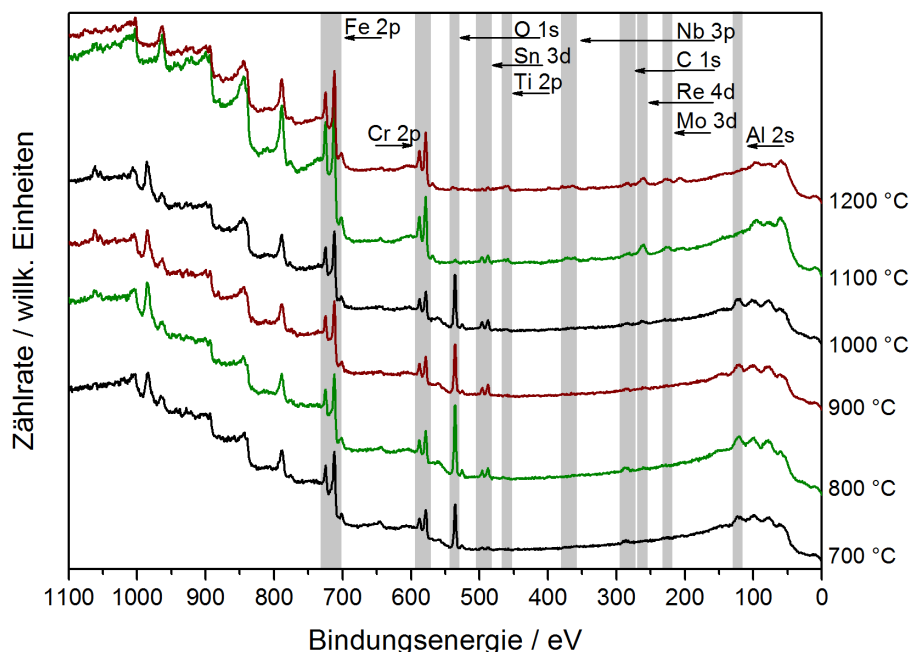


Abb. 6.12.: XP-Spektren, aufgenommen nach Wärmebehandlungen bei konstantem Basisdruck aber variierender Maximaltemperatur, mit einer Haltezeit von je 10 Minuten.

nommen wurden. Es ist gut zu erkennen, dass das Aluminiumsignal Al 2s bei ca. 121 eV oberhalb von 1000 °C nicht mehr nachzuweisen ist und gleichzeitig Signale von Molybdän, Rhenium, Niob und Titan erfasst werden, was für das Vorliegen von Karbiden an der Oberfläche spricht. Da die Anlage für die Auswertung im Bereich kleiner Bindungsenergien nicht ideal ausgelegt ist, wurde an dieser Stelle auf eine tiefer gehende quantitative Analyse verzichtet.

Die Abhängigkeit des Vorliegens von Al_2O_3 vom Druck ist bereits durch den Unterschied der Oberflächenzusammensetzungen zwischen den Wärmebehandlungen in UHV und Lötöfen aufgefallen.

Während bei den Wärmebehandlungen unter UHV keinerlei oder nur Spuren von Aluminium zu erfassen waren, bildet sich bei Wärmebehandlung im Lötöfen eine stöchiometrische Aluminiumoxidschicht aus. Zwischen den Basisdrücken, die bei diesen Wärmebehandlungen jeweils vorliegen, liegen 3–4 Größenordnungen. Die Maximaldrücke, die bei der Maximaltemperatur erreicht wurden, liegen im Mittel 1–2 Größenordnungen auseinander (die im UHV erreichten Maximaldrücke lagen im Schnitt zwischen $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$ mbar).

Im Folgenden werden nun die Oberflächenzusammensetzungen dreier Proben verglichen, die *ex situ* mit XPS ermittelt wurden. Die Wärmebehandlungen erfolgten im MGT bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die erste Probe (1) wurde langsam auf die Maximaltemperatur von 1200 °C erwärmt, das Aufwärmen von 600–1200 °C erfolgte innerhalb einer Stunde. Die Haltezeit betrug 10 Minuten. Die zweite Probe (2) wurde schnell erwärmt, die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde ausgehend von 600 °C innerhalb von 15 Minuten erreicht und 10 Minuten gehalten. Die dritte Probe (3) wurde genauso erwärmt wie (2), die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde aber 15 Minuten gehalten. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst, die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 6.13 abgebildet. Aufgrund der Wärmebehandlungen *ex*

situ dominieren organische Kontaminationen die Zusammensetzung der Oberfläche.

Tabelle 6.8.: Zusammensetzungen der Oberfläche nach *ex situ*-Wärmebehandlung im MGT, ermittelt durch XPS. (1): 10 Minuten, 1200 °C innerhalb von 60 Minuten, (2): 10 Minuten, 1200 °C innerhalb von 15 Minuten sowie (3): 15 Minuten, 1200 °C innerhalb von 15 Minuten.

	(1)	(2)	(3)
Fe	-	2,1	5,4
Cr	Spuren	1,9	5,1
C	37,8	28,6	40,6
O	40,8	47,4	42,9
Al	17,7	16,3	-
Mo	1,1	2,3	1,7
Sn	-	0,5	0,6
Ca	-	0,7	-
Si	1,0	-	2,7
Ti, Nb	-	Spuren	Spuren

Möglicherweise stellt $1 \cdot 10^{-6}$ mbar einen kritischen Druck für das Ausbilden der Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche dar. Offenbar ist auch die Haltezeit der Maximaltemperatur ein wichtiger Parameter, wie aus dem Vergleich der Proben (1) – (3) deutlich wird. Bei Probe (1) bildet sich eine Schicht aus, die jedoch nicht geschlossen ist. Dies wird aus der REM-Aufnahme in Abbildung 6.14 deutlich. Es ist keine ausgeprägte Kornstruktur auf der Oberfläche sichtbar. AES-Punktanalysen belegen, dass auf der Schicht weder Eisen noch Chrom zu erfassen sind. Die Spuren von Chrom stammen vermutlich von den eisen- und chromhaltigen Ausscheidungen, die bei der XPS-Analyse erfasst und über die mit Röntgenstrahlung beleuchtete Fläche gemittelt werden (einige mm²). Bei Probe (2) sind nun auch Eisen und Chrom erfassbar, den größten Anteil an der Zusammensetzung hat neben Sauerstoff und Kohlenstoff jedoch noch immer Aluminium inne. Bei Probe (3) schließlich ist kein Aluminium mehr nachweisbar.

Eine steile Heizrampe scheint die Ausbildung der aluminiumhaltigen Schicht zu behindern oder zu bremsen. Da mit der schnelleren Erwärmung erstmals auswertbare Gehalte von sowohl Eisen als auch Chrom erfasst wurden, spricht dies möglicherweise für eine dünnere Schicht oder aber für vermehrte Ausscheidungen. Eine steile Heizrampe verbunden mit einer längeren Haltezeit führen zu einer kompletten Entfernung der Schicht. Keinerlei Aluminium ist mehr nachweisbar. CLSM-Aufnahmen belegen, dass die längere Haltezeit zur Ausprägung von Korngrenzen an der Oberfläche geführt hat, die bei der kürzeren Haltezeit weniger fortgeschritten war, wie aus Abbildung 6.15 ersichtlich.

Bei jeder Wärmebehandlung konnte ein Druckanstieg beobachtet werden. Insbesondere unter UHV-Bedingungen konnte ein Anstieg von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar auf ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar regelmäßig beobachtet werden. Eine vollständige Überprüfung der Modellierung in den niedrigen Druckbereichen scheitert daher vermutlich an der technischen Durchführbarkeit. Wird die Bedingung gestellt, den Maximaldruck unterhalb von $1 \cdot 10^{-8}$ zu halten, werden Temperaturen von 1200 °C erfahrungsgemäß kaum erreicht bzw. können die Heizrampen nicht mehr kurz gehalten werden.

Insgesamt konnte mit den vorliegenden Ergebnissen aber gezeigt werden, dass in der Tat

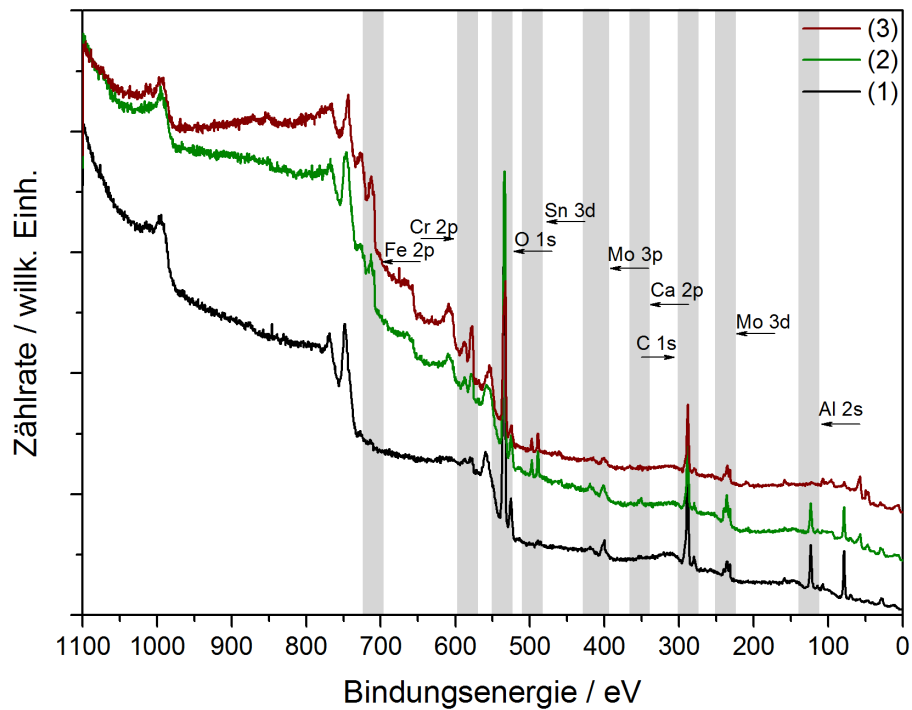


Abb. 6.13.: XP-Spektren, aufgenommen nach Wärmebehandlungen im MGT bei 1200 °C mit verschiedenen Heizrampen und Haltezeiten.

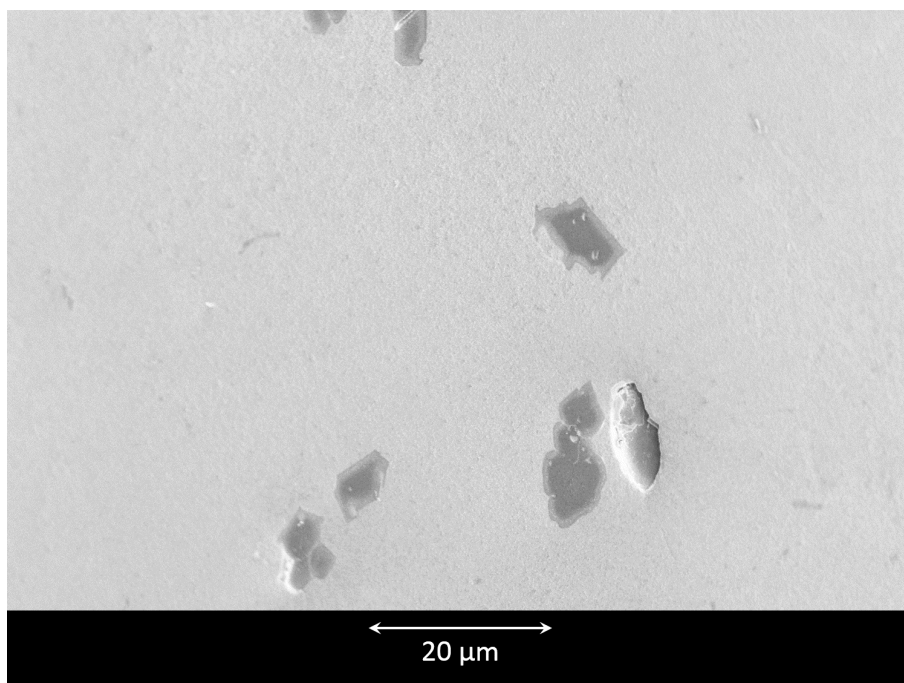


Abb. 6.14.: REM-Aufnahme der Probe (1), bei der die Maximaltemperatur von 1200 °C innerhalb von 60 Minuten erreicht wurde.

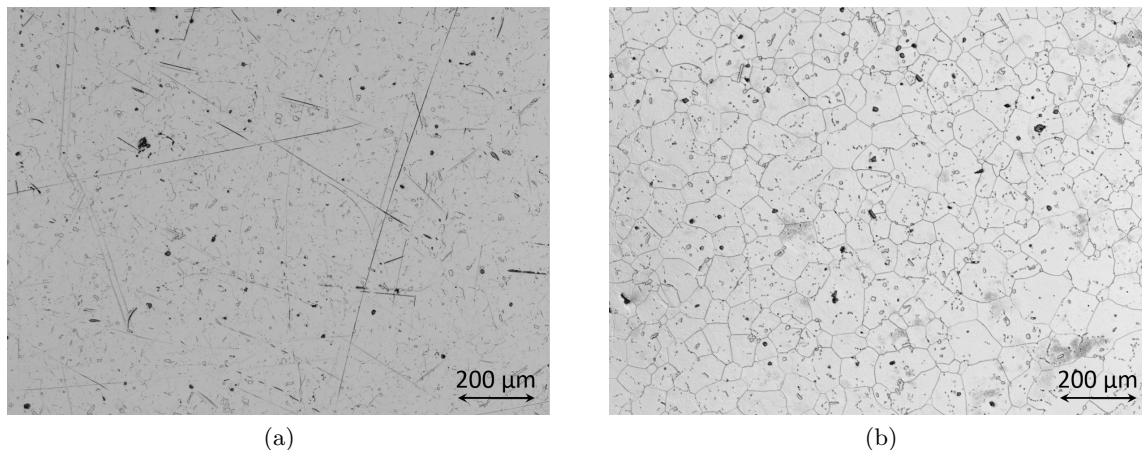


Abb. 6.15.: CLSM-Aufnahmen der im MGT wärmebehandelten Proben. (a): Probe (2), (b): Probe (3). Der Unterschied besteht in der Haltezeit (10 bzw. 15 Minuten).

eine kritische Temperatur und ein kritischer Druck vorliegen, oberhalb bzw. unterhalb derer ein Vorliegen von Aluminiumoxid an der Oberfläche nicht mehr zu beobachten ist. Diese kritischen Werte bedingen einander. Bei einem Maximaldruck von $1 \cdot 10^{-6}$ während der Wärmebehandlung beträgt die kritische Temperatur 1200 °C , die mindestens 15 Minuten gehalten werden muss.

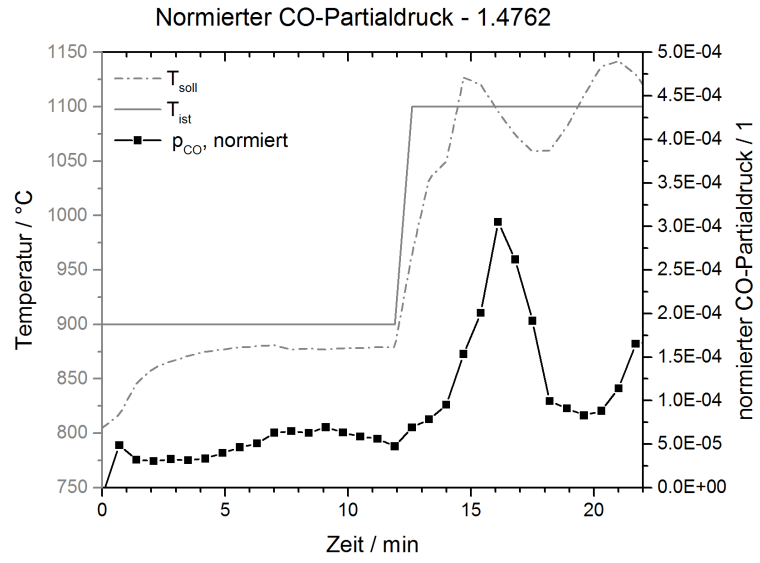
6.4. Desorptionsuntersuchungen

In den Kapiteln 2 und 5 wurde erläutert, dass der wahrscheinlichste Desoxidationsprozess auf der Reduktion der Oberflächenoxide durch Kohlenstoff beruht. Der Reduktion folgt die Desorption von Kohlenstoffmonoxid, welches in thermischen Desorptionsstudien nachgewiesen werden kann. In Folge werden die Desorptionsstudien und die Untersuchung der Kohlenstoffdiffusion mittels SIMS vorgestellt.

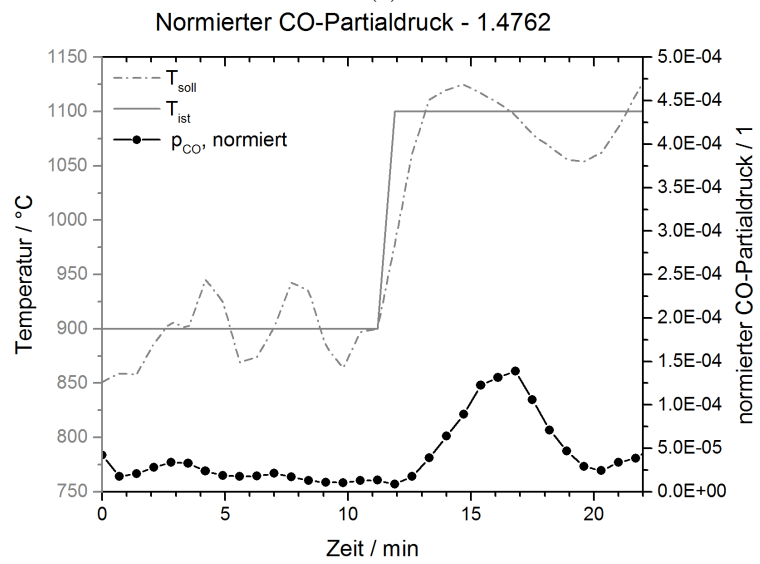
6.4.1. Kohlenstoffmonoxid-Desorption

Analog zu 1.4301 wurden auch mit 1.4762 Untersuchungen des Desorptionsverhaltens durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der Wärmebehandlung entspricht dem in Kapitel 5 angegebenen. In Abbildung 6.16 sind Graphen der zeitlichen Verläufe des normierten CO-Partialdrucks abgebildet. Um den Vergleich mit 1.4301 zu erleichtern, wurden die selben Achsenabschnitte gewählt. Im Graph (c) fiel bei der Auswertung auf, dass der Partialdruck an einigen Stellen bei 900 °C in leicht negative Werte fiel. Physikalisch ist dies nur dadurch zu erklären, dass der Anteil des CO am Signal von 28 amu null war und hier keinerlei Desorption stattgefunden hat, weswegen die negativen Werte auf null gesetzt wurden (vgl. Gleichung 4.12).

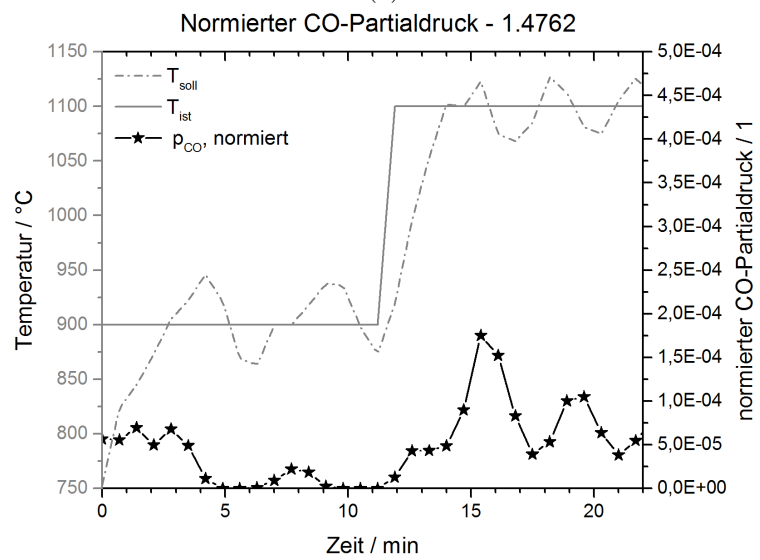
Es fällt auf, dass bei keiner der Proben unterhalb von 1100 °C nennenswert Desorption stattgefunden hat. Erst mit Erreichen der höheren Temperatur steigt die Desorption an und erreicht ein Maximum. Die Trägheit, mit der die Desorption dem Temperaturanstieg folgt, wurde wie bei 1.4301 in einer Tabelle zusammengefasst, siehe Tabelle 6.9. Im Mittel folgt die CO-Desorption $3,0 \pm 0,2$ min nach dem Temperaturanstieg.



(a)



(b)



(c)

Abb. 6.16.: Zeitliche Verläufe des normierten CO-Partialdrucks für drei Proben ((a)-(c)).

Tabelle 6.9.: Latenzzeiten τ der Anstiege des CO-Partialdrucks bezogen auf den Temperaturanstieg.

Latenzzeit τ / min	
Probe 1	2,7
Probe 2	2,8
Probe 3	3,4
$\bar{\tau} = 3,0 \pm 0,2$	

6.4.2. Kohlenstoff-Diffusion

Mittels SIMS wurden analog zu 1.4301 Kohlenstoff- und Sauerstofftiefenprofile einer unbehandelten und einer bei 900 °C für 10 Minuten wärmebehandelten Probe von 1.4762 untersucht.

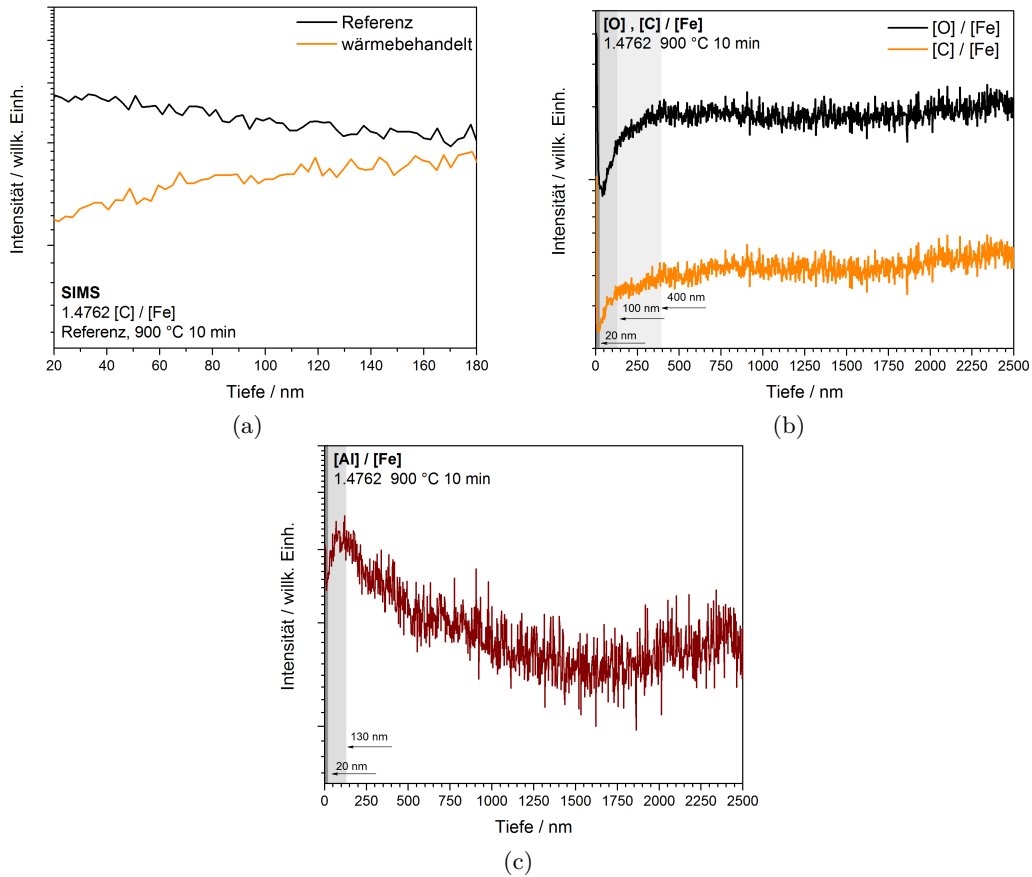


Abb. 6.17.: (a): Tiefenprofile des auf den Eisengehalt normierten Kohlenstoffgehalt der unbehandelten (schwarze Linie) und einer bei 900 °C für 10 Minuten wärmebehandelten Probe (orangefarbene Linie). (b): Tiefenprofile der auf den Eisengehalt normierten Sauerstoff- (schwarz) und Kohlenstoffgehalte (orangefarben) einer bei 900 °C für 10 Minuten wärmebehandelten Probe. Alle Verläufe sind halblogarithmisch aufgetragen.

Zusätzlich wurde der Verlauf der Aluminiumkonzentration ermittelt. Es ergeben sich die in Abbildung 6.17 gezeigten Verläufe, die ebenfalls auf die Eisenverläufe normiert wurden. In (a) ist der Vergleich zwischen unbehandelter Referenz und wärmebehandelter Probe zu sehen, in (b)

sind auf einer größeren Skala die Verläufe von Kohlenstoff (orangefarbene Linie) und Sauerstoff (schwarze Linie) der wärmebehandelten Probe zu sehen. Hier ist analog zu 1.4301 eine Tiefe von 20 nm markiert. Ab dieser Tiefe können verfälschte Aussagen durch Oberflächenartefakte ausgeschlossen werden. In (c) ist der Verlauf der Aluminiumkonzentration abgebildet.

Im Vergleich zur Referenz kann eine leichte Verarmung des Kohlenstoffs festgestellt werden. Zudem ist über ca. 10 nm eine leichte Sauerstoffanreicherung zu beobachten. In größeren Tiefenskalen ist über eine Tiefe von 400 nm der Sauerstoff gegenüber den Volumengehalten verarmt. Möglicherweise deutet die Oberflächenanreicherung des Sauerstoffs auf ein Vorliegen einer Aluminiumoxid-Schicht hin. Auch Aluminium (Abbildung (c)) weist eine Oberflächenanreicherung auf, wenngleich auf größeren Skalen als Sauerstoff.

6.5. Zusammenfassung

Das Verhalten des Werkstoffs 1.4762 weist nach Wärmebehandlungen in unterschiedlichen Druckspannen markante Unterschiede auf. Während sich nach Wärmebehandlungen in einem industriellen Lötöfen eine stöchiometrische Aluminiumoxidschicht ausbildet, ist diese nach Wärmebehandlungen unter UHV-Bedingungen nicht nachweisbar.

Wärmebehandlungen unter UHV-Bedingungen erzeugen eine Oberfläche mit schmalen Korngrenzen und flachen Körnern, deren Matrix einen im Vergleich zur Sollzusammensetzung erhöhten Kohlenstoffanteil und einen erhöhten Eisenanteil, aber einen abgesenkten Chromanteil aufweist. Begleitelemente, die mit elektronenspektroskopischen Methoden auf der Oberfläche nachweisbar sind, reichern sich in den Korngrenzen und als Ausscheidungen in der Matrix der Körner an. Eine Verschiebung des Kohlenstoffsignals hin zu niedrigen Bindungsenergien deutet auf die Bildung von Karbiden hin, was auch durch die Kohlenstoffaffinität der auftretenden Begleitelemente nahegelegt. Diese sind mit EDX in den Kornvolumina nicht nachweisbar. Aluminium ist in Ausscheidungen lokalisiert nachgewiesen worden, z. B. in der Form von Aluminiumnitrid, bildet jedoch nach Wärmebehandlungen keine geschlossene Schicht auf der Probenoberfläche aus.

Wärmebehandlungen in einem industriellen Lötöfen führen zur Ausbildung einer ca. 400–500 nm dicken Schicht Aluminiumoxid an der Oberfläche. Die Probenoberfläche in den Löchern der Schicht besteht zumeist aus chromreichen Phasen, in denen mittels EDX auch eine Kohlenstoffanreicherung festgestellt werden konnte, lokal also Chromkarbide vorliegen.

Das Vorliegen der Aluminiumoxidschicht weist eine starke Abhängigkeit von den Parametern der Wärmebehandlung auf. Unter UHV-Bedingungen ist eine Maximaltemperatur von 1200 °C in der Regel zu hoch, um Aluminiumoxid stabil an der Oberfläche zu halten. Bei Wärmebehandlungen im MGT, also in sehr gutem Hochvakuum, sind Haltezeit und Heizrampe entscheidend. Kurze Heizrampen scheinen das Wachstum der Schicht zu bremsen, lange Haltezeiten führen zum kompletten Abbau. Eine ausgeprägte Kornstruktur ist nur dann sichtbar, wenn kein Aluminium an der Oberfläche nachweisbar ist. Im Lötöfen ist bei einer Maximaltemperatur von 1150 °C der umgebende Druck mit $1 \cdot 10^{-5}$ mbar hoch genug, um eine stöchiometrische Schicht Al_2O_3 aufzubauen und zu halten.

In Abbildung 6.18 sind analog zu 1.4301 die mit EDX ermittelten Eisen- und Chromgehalte im Verhältnis zu den jeweiligen Sollgehalten als Funktion der Probenbehandlung aufgetragen. Es ist klar zu erkennen, dass im UHV die bereits bei 1.4301 beobachtete Verschiebung der Eisen- und Chromgehalte zu höheren bzw. niedrigeren Gehalten stattgefunden hat, jedoch nicht bei Behandlung im Lötöfen – die Verhältnisse sowohl für Eisen, als auch Chrom liegen bei etwa 0,5. Möglicherweise ist dies ein Hinweis darauf, dass sich unter der Aluminiumoxidschicht die Matrix des Stahls im Vergleich zur Sollzusammensetzung nicht verändert hat und die Erfassung der Eisen- und Chromgehalte durch die Oxidschicht erschwert wurde. Ein deutlicher Unterschied zum Verhalten nach Wärmebehandlung im UHV ist jedoch erkennbar.

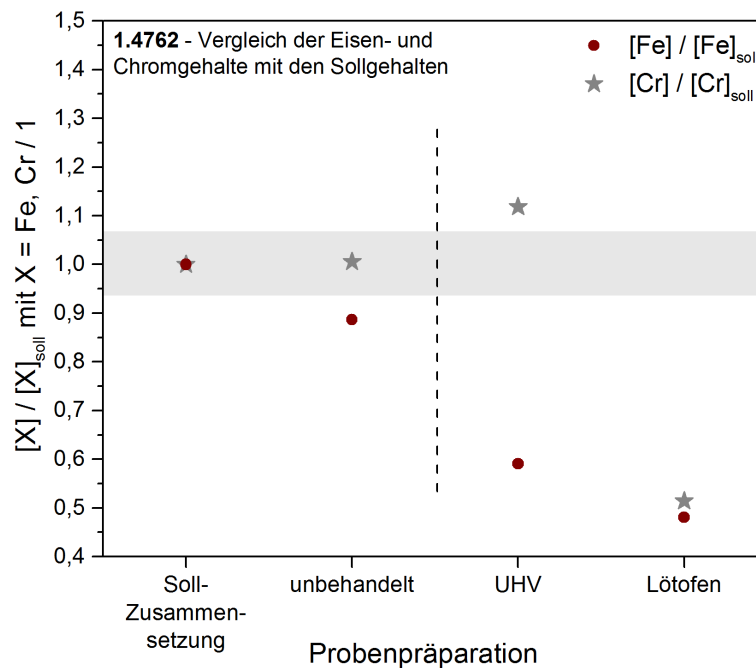


Abb. 6.18.: Mit EDX ermittelte Eisen- und Chromgehalte im Verhältnis zu den jeweiligen Sollgehalten, als Funktion der Probenbehandlung.

Desorptionsstudien legen nahe, dass oberhalb von 1100 °C CO-Desorption einsetzt. Jedoch scheint der Sauerstoffpartialdruck im Lötöfen, dessen Minimalwert mit $1 \cdot 10^{-6}$ mbar abgeschätzt werden kann [2], zu hoch zu sein, um einen Abbau dem Aufbau der Oxidschicht überwiegen zu lassen. Der Prozessschritt, der in diesem Fall entscheidend sein dürfte, ist die Kohlenstoffdiffusion. Kohlenstoff-Tiefenprofile mittels SIMS zeigen keine Oberflächenanreicherung nach Wärmebehandlung bei 900 °C, was auch dem Temperaturbereich entspricht, in dem auch keine oder nur wenig CO-Desorption festgestellt werden konnte. Das Vorliegen von kohlenstoffaffinen Begleitelementen wie Molybdän oder Titan lassen zudem die Folgerung zu, dass Kohlenstoff als Karbid gebunden wird. Dies wird auch durch die Verschiebung der Bindungsenergie des Kohlenstoffsignals hin zu niedrigeren Bindungsenergien bekräftigt. Weiterhin fällt bei der Untersuchung der Kornstruktur auf, dass das Gefüge an der Oberfläche große Körner mit schmalen Korngrenzen aufweist. Extrapoliert man diese Beschaffenheit auf das Probenvolumen, könnte dies bedeuten, dass das Volumenverhältnis von Korngrenzen zu Körnern recht klein ist, also wenige

Korngrenzen im Verhältnis zum Kornvolumen vorhanden sind. Dies bedeutet aber auch, dass der Diffusionsstrom des Kohlenstoffs entlang der Korngrenzen eingeschränkt wäre.

Das für die Fügechnik ungünstige Verhalten lässt sich daher möglicherweise auf eine eingeschränkte Kohlenstoffdiffusion zurückführen: Begleitelemente bilden stabile Karbide, binden den Kohlenstoff chemisch und stellen daher möglicherweise Diffusionssenken dar, durch Kornwachstum verringertes Korngrenzenvolumen schränkt den Diffusionsstrom weiterhin ein.

7. Vergleich, Diskussion und Modellentwicklung

7.1. Verhalten beider Stähle bei Wärmebehandlungen

Die Auswirkungen der Wärmebehandlungen auf 1.4301 scheinen nicht vom Druck abhängig zu sein. Sowohl nach Wärmebehandlung im UHV, als auch im Lötofen, bildet sich an der Oberfläche der Proben das gleiche ausgeprägte Gefüge mit tiefen Korngrenzen aus. *In situ*-Analysen der Oberfläche nach Wärmebehandlung im UHV zeigen, dass Sauerstoff und Kohlenstoff nicht oder nur noch in Spuren auftreten. Mit flächig gemittelter Oberflächenanalyse mit XPS können außer Schwefel keine Begleitelemente nachgewiesen werden, wobei Schwefelanreicherungen an der Oberfläche in Folge von Wärmebehandlungen im UHV ein bekanntes Phänomen sind [16]. Vereinzelt in lokalisierten Ausscheidungen sind Begleitelemente wie Titan oder Aluminium nachweisbar.

Benetzungsversuche mit Silber-Kupfer-Eutektikum führen zu hervorragender Benetzung der Probenoberflächen mit stattfindender Auflegierung. Die Spreizen des Lots scheint bevorzugt über Korngrenzeninfiltration vorangetrieben zu werden. Wärmebehandlungen im MGT bei verschiedenen Temperaturen legen nahe, dass der Mechanismus, der zur Entfernung der Oxidschicht führt, bei Temperaturen um 900 °C einsetzt, wie durch das Auftreten unterschiedlich intensiver Anlauffarben ersichtlich [58]. Für die Entfernung der Oxidschicht scheint für 1.4301 in der betrachteten Spanne des Umgebungsdrucks daher primär eine Abhängigkeit von Haltezeit und Temperatur vorzuliegen. Bei allen Wärmebehandlungen konnte eine Verschiebung der Eisen- und Chromgehalte zu höheren bzw. niedrigeren Gehalten festgestellt werden.

Im Gegensatz zu 1.4301 weist 1.4762 eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Umgebungsdruck der Wärmebehandlungen auf. Unter UHV-Bedingungen liegt nach Wärmebehandlung ein grobkörniges Gefüge mit ebenen Kornoberflächen und schmalen Korngrenzen vor. Kohlenstoffaffine Begleitelemente wie Titan, Molybdän und Niob bilden Karbide, die sowohl auf der Oberfläche der Körner, als auch in lokalisierten Ausscheidungen auftreten. Aufgrund der hohen Kohlenstoffaffinität ist die Bildung reiner Karbide am wahrscheinlichsten [62]. Aluminium bildet keine geschlossene Schicht auf der Probenoberfläche aus, wie aus Gehalten von ca. 2 at.% geschlossen werden kann. Nach Wärmebehandlung im Lötofen wiederum kann stöchiometrisches Aluminiumoxid als geschlossene Schicht nachgewiesen werden. Die Schichtdicke beträgt ca. 400–500 nm, sodass mit den elektronenspektroskopischen Methoden weder Eisen noch Chrom nachgewiesen werden können. Im Gegensatz zu den Wärmebehandlungen unter UHV, die eine Verschiebung der mit EDX ermittelten Eisen- und Chromgehalte zu höheren bzw. niedrigeren Gehalten hervorrufen, ist keine Variation des Verhältnisses nach Wärmebehandlung im Lötofen feststellbar. Dieser Sachverhalt ist durch die Graphik in Abbildung 7.1 ausgedrückt. Die Verschiebung der

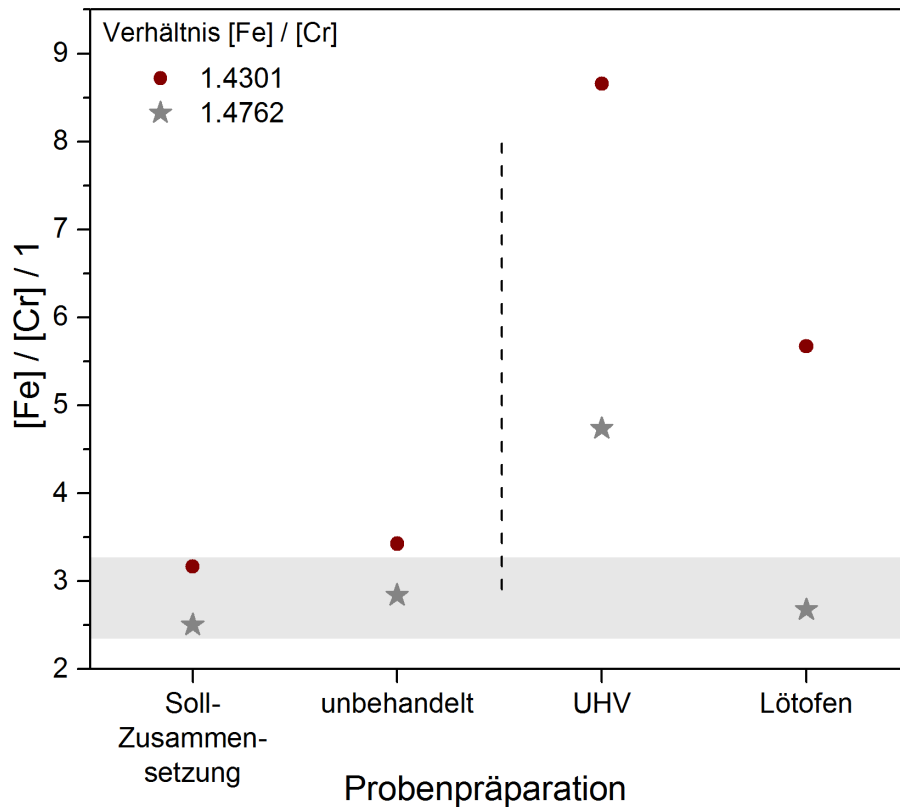


Abb. 7.1.: Verhältnisse der mit EDX ermittelten Gehalte von Eisen zu Chrom in Abhängigkeit der Probenpräparation. Rote Kreise: 1.4301, graue Sterne: 1.4762.

Eisen- und Chromgehalte als Abweichung von den Sollwerten wurde bereits beschrieben, in der Graphik sind stattdessen die Verhältnisse der Gehalte von Eisen zu Chrom als Funktion der Probenpräparation aufgetragen. Es ist gut sichtbar, dass die Verhältnisse der unbehandelten Proben für beide Stähle nicht signifikant von den Verhältnissen der Sollwerte abweichen. Die Verschiebung der Verhältnisse für 1.4301 tritt bei beiden Typen Wärmebehandlungen auf, und nach Wärmebehandlung im Lötöfen in stärkerem Ausmaß als bei 1.4762 nach Wärmebehandlung im UHV. 1.4762 zeigt die Verschiebung nur nach Wärmebehandlung im UHV, nicht nach Wärmebehandlung im Lötöfen. Dieser Sachverhalt trat bereits im Vergleich der Gehalte mit den Sollwerten in Kapitel 6, Abbildung 6.18 zu Tage. Die Matrix unterhalb der Oxidschicht scheint sich also nicht in dem Maße verändert zu haben, wie nach Wärmebehandlung im UHV nachzuweisen war. Der Unterschied beider Stähle wird durch Abbildung 7.2 nochmals graphisch zusammengefasst.

Kalzium, das bei beiden Stählen sowohl vor, als auch nach Wärmebehandlungen nachgewiesen werden konnte, ist möglicherweise ein Artefakt von der Politur in wässriger Diamantsuspension. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass es sich um eine Auswirkung des Herstellungsprozesses handelt. Einer der Herstellungsschritte von Stahl ist die Entkohlung in Konvertern. Hier werden auch erwünschte Legierungselemente zugegeben, z. B. in Form von Schlackestücken. Die Funktion mancher Elemente ist die Desoxidation des Stahls, also die Abbindung des Sauerstoffs im Gefüge. Aluminium und Silizium werden hier zumeist zugegeben, allerdings enthält die

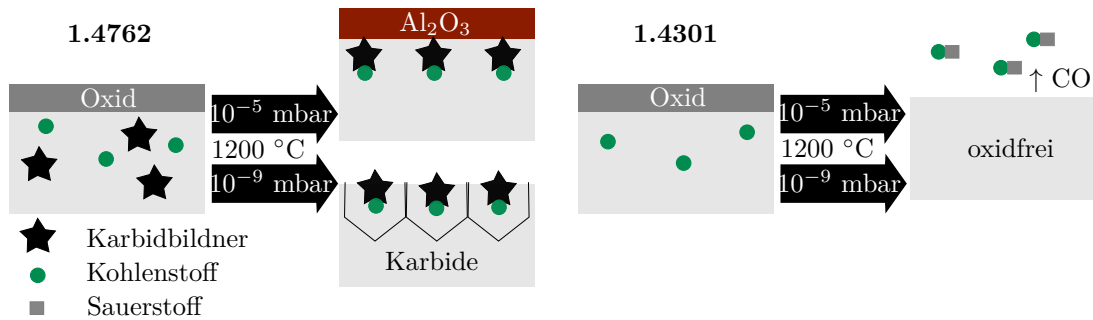


Abb. 7.2.: Graphische Zusammenfassung des Verhaltens beider Stähle nach Wärmebehandlung.

entsprechende Schlacke oft auch Kalzium, siehe [63].

Chromverarmung in Folge von Wärmebehandlungen ist ein bekanntes Phänomen und wird auch Sensibilisierung genannt, englisch *sensitization*. Dies wird auf die Chromverarmung der Matrix und der Ausbildung von Chromkarbiden in den Korngrenzen zurückgeführt [64]. Die Anreicherung von Chromkarbid in Korngrenzen konnte allerdings nicht beobachtet werden, insbesondere nicht nach Wärmebehandlungen im UHV, wo ein Elementmapping des Kohlenstoffs bei 1.4301 klar Verarmungen entlang der Korngrenzen aufzeigt.

Beide Stähle weisen im Vergleich zu Herstellerangaben einen deutlich erhöhten Kohlenstoffgehalt im Volumen auf, sowohl vor, als auch nach Wärmebehandlungen.

7.2. Vorliegen von Aluminium(-oxid) an der Oberfläche von 1.4762

Die Diskrepanz im Verhalten von 1.4762 zwischen Wärmebehandlungen unter UHV und Lötöfen konnte durch thermodynamische Modellierungen mit FactSage gestützt werden, da offenbar die Maximaltemperatur, bei der die Al₂O₃-Phase stabil vorliegt, vom Umgebungsdruck abhängt. Die experimentelle Überprüfung ergab eine Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Haltezeit.

Es ist zu vermuten, dass folgende Faktoren in die Beschaffenheit der Aluminiumoxidschicht einwirken:

- (Teil-)Reduktion des Oxids durch reduzierende Elemente wie Kohlenstoff oder Titan, abhängig von Druck und Temperatur
- Kornwachstum in Folge der Wärmebehandlung
- Anreicherung anderer Phasen und Elemente

Die Auswirkung dieser Faktoren kann teilweise experimentell gestützt werden. Mit der Versuchsreihe, bei der die Maximaltemperatur variiert wurde, ist ersichtlich, dass sich auch unter UHV-Bedingungen Aluminium an der Oberfläche anreichert (siehe Abbildung 6.12). Aluminium liegt vermutlich als Oxid vor, da auch die Sauerstoffgehalte hoch waren. Dies kann auch aus einer weiteren Wärmebehandlung unter UHV-Bedingungen geschlossen werden, bei der die Maximaltemperatur von 900 °C bei einem Maximaldruck von 10⁻⁸ mbar 10 Minuten gehalten wurde. Das Aluminiumsignal Al 2s liegt im XP-Spektrum, das *in situ* nach Wärmebehandlung aufgenommen wurde, bei etwa 121 eV, wohingegen das Signal für metallisches Aluminium bei

etwa 118 eV liegt [59]. Dieser *chemical shift* deutet auf eine oxidierte Form hin. Das Spektrum ist im Anhang (Abbildung A.7) abgebildet.

Die Ausgangslage dürfte daher ab einer Grenztemperatur um 1000 °C für beide Druckumgebungen, ober- und unterhalb 10^{-6} mbar, das Vorliegen einer dünnen Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche sein. Vermutlich handelt es sich nicht um ein reines Aluminiumoxid, sondern vielmehr um ein Mischoxid mit Anteilen von Eisen und Chrom. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von Aluminium ist es denkbar, dass den Eisen- und Chromoxiden aus der Passivschicht Sauerstoff entzogen wurde und Aluminiumoxid gebildet wurde. Dies erklärt das Vorliegen von oxidiertem Aluminium nach Wärmebehandlungen unter UHV-Bedingungen. Ebenfalls liegen Karbidbildner wie Titan oder Niob im Volumen vor, sowie Kohlenstoff. Insbesondere Titan und Kohlenstoff wirken reduzierend und wirken der Aluminiumoxidbildung entgegen. In Abhängigkeit vom Umgebungsdruck ist es denkbar, dass die Schicht Aluminiumoxid weiter aufgebaut oder abgebaut wird.

Oberhalb von 10^{-6} mbar ist der umgebende Druck und damit der Sauerstoffpartialdruck möglicherweise hoch genug, um einer Reduktion des Aluminiumoxids durch reduzierend wirkende Elemente wie Titan oder Kohlenstoff entgegenzuwirken. Die Oxidationsrate ist so hoch, dass zum Ende einer Wärmebehandlung stöchiometrisches Aluminiumoxid vorliegt, wie durch EDX-Analysen der im Lötöfen wärmebehandelten Proben ersichtlich.

Liegt hingegen der umgebende Druck unterhalb von 10^{-6} mbar, so ist die Oxidationsrate mit Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre vermutlich so niedrig, dass die (Teil-)Reduktion durch Kohlenstoff bzw. Titan überwiegen kann. Die Reaktion von Al_2O_3 mit Kohlenstoff unter Bildung von Al_2O und Kohlenstoffmonoxid ist thermodynamisch möglich [41], Al_2O oder andere Suboxide könnten dann in die Gasphase übergehen. Die Neigung von Titan, Metalloxide zu reduzieren und dabei Titanoxid oder andere Verbindungen mit den entsprechenden Metallen einzugehen, ist ebenfalls bekannt und wird technologisch in sogenannten Aktivloten ausgenutzt [2]. Mit Vorliegen beider Elemente ist daher eine Reduktion oder Teilreduktion des Aluminiumoxids denkbar.

Prozesse wie Ausscheidung von Karbiden und Kornwachstum könnten ebenso einen großen Einfluss auf die Verteilung angereicherter Elemente an der Oberfläche haben. In einer Arbeit von 2008 untersuchen Gong et al. [65] den Effekt von Wärmebehandlungen auf die Oberflächen von TRIP-Stahl (TRIP: engl. *transformation induced plasticity*). Sie schließen aus ihren Ergebnissen, dass sich sauerstoffaffine Elemente wie Aluminium bevorzugt an Korngrenzen anreichern. Tritt nun aufgrund der Wärmebehandlung Kornwachstum auf, so bewegen sich die Korngrenzen. Durch das Bestreben der Oxid-Wachstumskeime, auf einer möglichst günstigen Orientierung der Kornoberfläche zu wachsen, bewegen sich daher auch die Oxide. Dies könnte bei Wärmebehandlungen unter UHV-Bedingungen dazu führen, dass Aluminiumoxid teilweise an Korngrenzen vergraben wird. Dafür spräche z. B. auch die Anreicherung von Aluminium an Korngrenzen, die mittels AES an den geätzten und wärmebehandelten Proben nachgewiesen wurde (siehe Tabelle 6.2). Weiterhin konkurriert dann möglicherweise die Oberflächenanreicherung von Karbiden mit der Aluminiumoxidbildung und überwiegt, sofern eine genügend lange Haltezeit Kornwachstum sowie Übertritt des reduzierten Oxids in die Gasphase begünstigt. Die

Anreicherung von Karbiden an der Oberfläche von Stählen während Wärmebehandlungen wurde z. B. von Grabke et al. [16] beschrieben, die Oberflächenanreicherung von Titankarbiden und -oxiden von Sakamoto et al. [40].

Die möglicherweise ablaufenden Prozesse sind in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks in Abbildung 7.3 dargestellt.

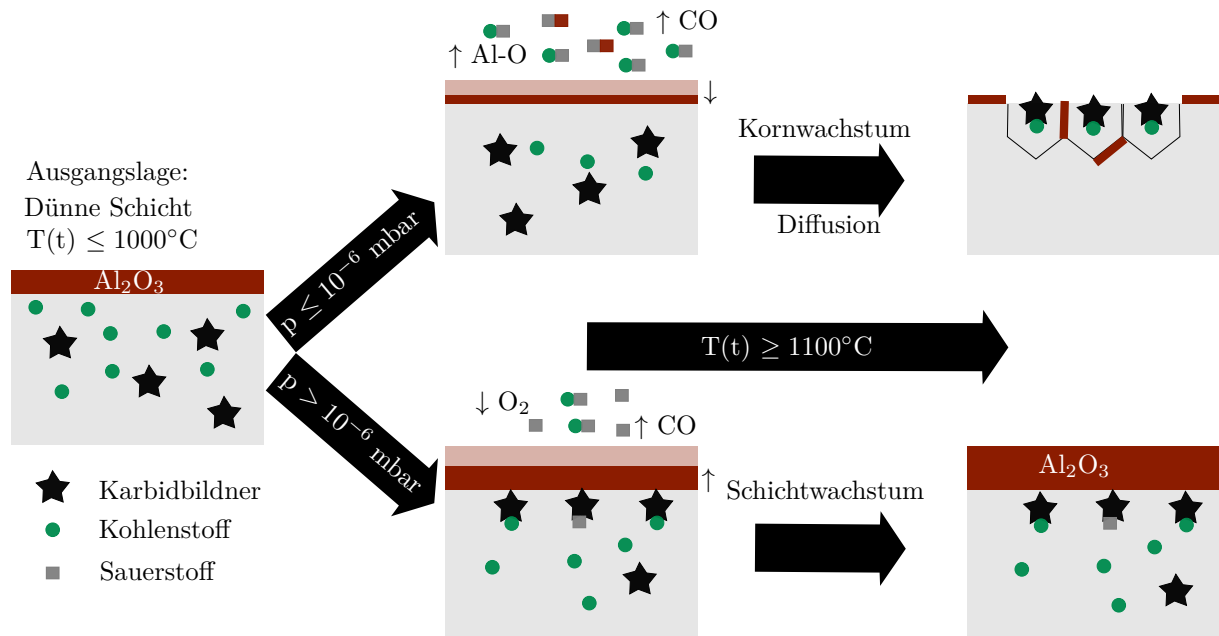


Abb. 7.3.: Möglicherweise ablaufende Prozesse bei 1.4762 bei Wärmebehandlungen in unterschiedlichen Druckumgebungen.

Der oben bereits aufgeführte kritische Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar wurde durch die Glühungen im MGT bei konstanter Maximaltemperatur, aber variierender Heizrampe und Haltezeit ermittelt.

Wird im MGT eine Maximaltemperatur von 1200°C innerhalb einer Stunde erreicht und 10 Minuten gehalten, so bildet sich eine mit Löchern durchsetzte Schicht aus, auf deren Oberfläche mit XPS weder Eisen noch Chrom nachweisbar sind. Wird die Maximaltemperatur von 1200°C innerhalb von 15 Minuten erreicht und 10 Minuten gehalten, so ist Aluminium nachweisbar, aber nun auch Eisen und Chrom in geringen Gehalten. Zudem scheint Kornwachstum solcherart einzusetzen, dass das Gefüge teilweise an der Oberfläche sichtbar wird. Mit gleichen Bedingungen aber einer um 5 Minuten verlängerten Haltezeit ist Aluminium überhaupt nicht mehr nachzuweisen und die Kornstruktur ist komplett an der Probenoberfläche ausgebildet (siehe Abbildung 6.15). Wenn wegen Kornwachstum tatsächlich Korngrenzenbewegung auftritt, so stimmen die vorliegenden Ergebnisse vielleicht mit der These überein, dass die an Korngrenzen angereicherten Oxide zunehmend begraben werden und die Karbidseigerung überwiegt. Die möglicherweise auftretenden Situationen sind graphisch in Abbildung 7.4 zusammengefasst.

Als Fehlerquelle muss auch die Temperaturmessung betrachtet werden. Die Temperaturen der Wärmebehandlungen, deren Auswirkungen auf die Oberflächenszusammensetzungen *in situ* mittels XPS untersucht wurden, wurden mit Pyrometrie bestimmt. Es ist durchaus möglich, dass der gewählte Emissionsgrad von $\epsilon = 20\%$ zu hoch angesetzt wurde und die erreichten Tempe-

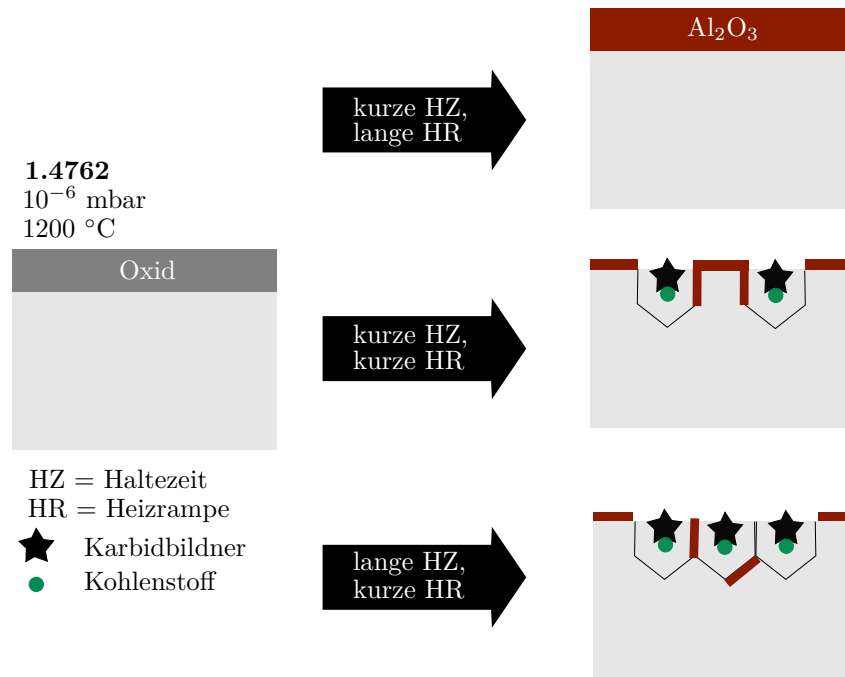


Abb. 7.4.: Graphische Zusammenfassung des Verhaltens von 1.4762 bei Wärmebehandlungen im MGT.

raturen daher etwas höher liegen – wird während der Messung z. B. auf $\epsilon = 10 \%$ eingestellt, so ergibt sich eine Änderung der Temperatur um etwa $+100 \text{ °C}$. Dies würde möglicherweise erklären, warum Haltezeiten von 10 Minuten bei diesen Wärmebehandlungen einen deutlicheren Effekt hatten als bei den Wärmebehandlungen im MGT, obwohl die jeweiligen Maximaldrücke gleich waren.

Die drei Prozesse, die weiter oben aufgeführt wurden, laufen vermutlich grundsätzlich bei einer Wärmebehandlung von 1.4762 ab. Welche Prozesse schließlich am Ende der Wärmebehandlung überwogen haben und somit die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Oberfläche bestimmen, hängt vermutlich nicht nur von den äußeren Bedingungen mit Druck und Temperatur ab, sondern auch vom Einfluss der Prozesse aufeinander. Hier zu nennen sind etwa Kornwachstum und die Oberflächenanreicherung anderer Phasen wie Karbide. Es ist gut möglich, dass die Phasenanreicherung vom Kornwachstum abhängt.

Betrachtet man nur die Reduktion durch reduzierende Elemente und den weiteren Aufbau der Oberflächenoxide, so hängt der Endzustand vermutlich davon ab, welcher Druck herrscht und wieviel Zeit dem System gegeben wird. Ist der Druck und damit auch der Sauerstoffpartialdruck hoch genug, so überwiegt die Oxidbildung des Aluminiums, das sich bereits bei Temperaturen von 900 °C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ an der Oberfläche anreichert (siehe z.B. Abbildung 6.17 (c)). Ein analoges Verhalten wurde von Sakamoto et al. [40] bei einem aluminiumhaltigen Stahl beobachtet: In Grobvakuum-Atmosphären mit Argondurchfluss wurde bei 1150 °C Aluminiumoxid-Bildung beobachtet, bei gleichen Temperaturen unter Hochvakuumbedingungen hingegen nicht. Möglicherweise reichert sich bei 1.4762 auch während Wärmebehandlung im UHV Aluminium an der Oberfläche an, reduziert aufgrund der höheren Sauerstoffaffinität die

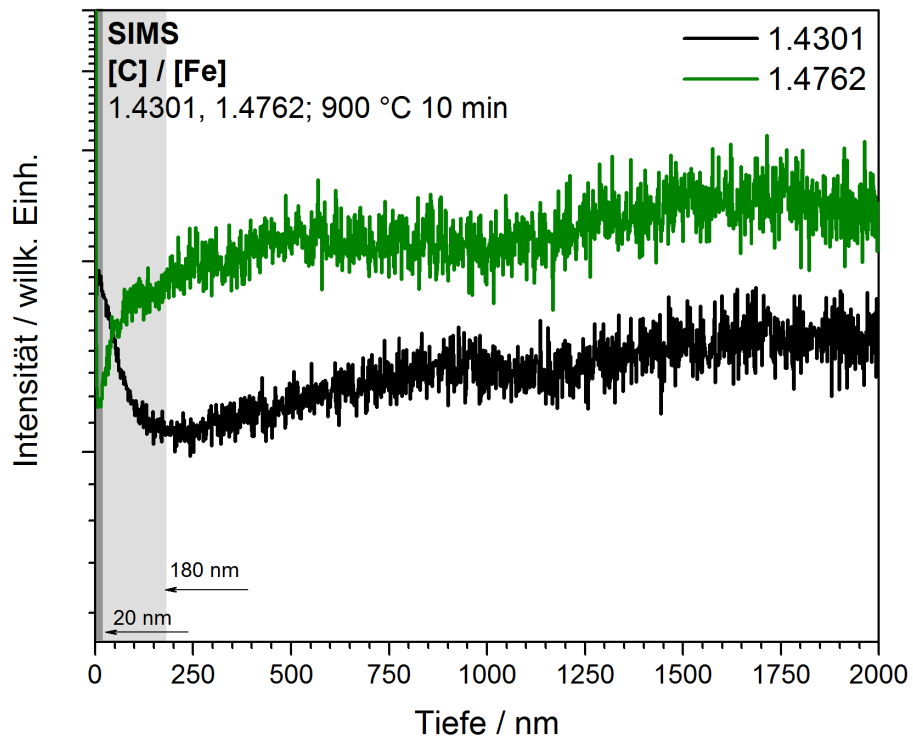
Eisen- und Chromoxide der Passivschicht und bildet Aluminiumoxid. Hier könnten jedoch zum Einen das Vorliegen reduzierender Elemente wie Titan oder Kohlenstoff sowie zum Anderen die niedrige Oxidationsrate dazu führen, dass am Ende der Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C kaum Aluminium an der Oberfläche nachweisbar ist. Im Lötöfen hingegen sind die Sauerstoffpartialdrücke so hoch, dass innerhalb von Sekunden eine Monolage Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert werden kann und eine weitere Oxidation daher schnell möglich ist.

Wie bereits angesprochen tritt ein Übergang des Aluminiumoxids in die Gasphase bei den vorliegenden Temperaturen vermutlich aufgrund der Anwesenheit reduzierender Elemente auf. Lugscheider et al. postulieren den Übertritt des flüchtigen Suboxids Al_2O nach Reduktion des stabilen Oxids Al_2O_3 durch Kohlenstoff [41]. Massenspektrometrische Untersuchungen der Verdampfung von Aluminiumoxiden durch Farber et al. [66] belegen, dass diverse Suboxide von Al_2O_3 bei dessen Verdampfung in einer Effusionszelle in die Gasphase übergehen, unter anderem Al_2O , allerdings bei weit höheren Temperaturen (1600–2300 °C). Selbst wenn die Prozesse, die in der Arbeit von Farber et al. zur Bildung der Suboxide führen, nicht auf Kohlenstoff beruhen, so scheint die Theorie von Lugscheider et al. auf die Wärmebehandlung von Stählen bezogen dennoch plausibel. Sie erklären mit dem kohlenstoffgestützten Verdampfungsprozess, wieso ein aluminiumhaltiger Stahl nach zehnminütiger Wärmebehandlung bei 1150 °C und $2 \cdot 10^{-5}$ mbar an Masse verliert, wie durch Thermogravimetrie ermittelt wurde.

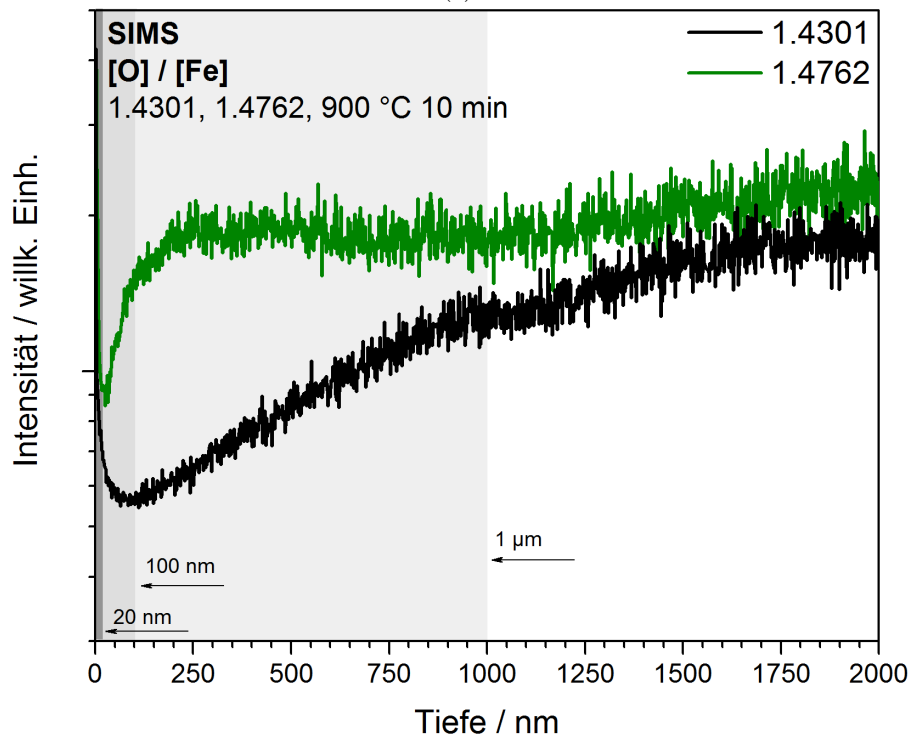
7.3. Vergleich des Desorptionsverhaltens

Im direkten Vergleich der Kohlenstoffmonoxid-Desorption fällt auf, dass bei 1.4301 bereits bei 900 °C Desorption auftritt, die bei Erhöhen der Temperatur auf 1100 °C ein Maximum erreicht. Bei 1.4762 tritt unterhalb von 1100 °C keine nennenswerte Desorption auf, erst mit Erreichen von 1100 °C steigt die Desorption an und erreicht ein Maximum. Die Latenzzeit, die zwischen der Temperaturerhöhung und dem Signalanstieg verstreicht, ist bei 1.4762 doppelt so hoch als bei 1.4301. Daraus kann geschlossen werden, dass bei 1.4301 mit Temperaturerhöhung ein bereits ablaufender Prozess verstärkt wird, wohingegen bei 1.4762 der Prozess erst einsetzt. Dies kann auch aus dem Vergleich der Verläufe der mit SIMS ermittelten normierten Kohlenstofftiefenprofile geschlossen werden, die in Abbildung 7.5 (a) zu sehen sind. Die Verläufe laufen für die beiden Stähle gegensätzlich. Die Wärmebehandlung für die Ermittlung der Tiefenprofile wurde bei einer Temperatur durchgeführt, bei der 1.4762 noch keine oder nur sehr wenig CO-Desorption aufweist, 1.4301 hingegen schon. Daher könnten die gegensätzlich laufenden Kohlenstoffprofile ein guter Beleg dafür sein, dass die CO-Desorption tatsächlich ein durch Kohlenstoffdiffusion mit anschließender Reduktion der Oxide gesteuerter Prozess ist.

Bisher wurde die Diffusion durch das Kornvolumen noch nicht betrachtet, also durch die jeweiligen Phasen – Ferrit (α) und Austenit (γ). Über eine weite Temperaturspanne (730–900 °C) zeigen die für die α - und γ -Phase im binären Fe-C-System durchgeführten Berechnungen von Akbay et al. [67], dass D_γ um zwei Größenordnungen kleiner ist als D_α . Dennoch ist es fraglich, inwieweit der höhere Diffusionskoeffizient für die Diffusion durch die ferritische Phase das Diffusionsverhalten bei hochlegierten Stählen wie 1.4301 und 1.4762 insgesamt bestimmen kann.



(a)



(b)

Abb. 7.5.: Normierte Verläufe der Gehalte von Kohlenstoff (a) und Sauerstoff (b) für jeweils 1.4301 (schwarz) und 1.4762 (grün). Alle Verläufe sind halblogarithmisch aufgetragen.

Die Berechnungen von Akbay et al. berücksichtigen das Auftreten von weiteren Legierungs- und Begleitelementen nicht, die als Senken fungieren und das Verhalten somit drastisch beeinflussen können. Weitere Untersuchungen des Diffusionsverhaltens bei 1.4301 und 1.4762 sind daher für konkretere Aussagen notwendig.

Ein grundsätzliches Problem bei SIMS sind absolute Konzentrationsangaben. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit kann von der Konzentration und Oberflächenbeschaffenheit abhängen. Sowohl die Intensität des Primärionenstrahls, als auch die jeweilig auftretende Oberflächenchemie haben einen großen Einfluss auf die Ausbeute erzeugter Sekundärionen, wie bereits in Kapitel 4 erläutert. Um solche Einflüsse ausschließen zu können, wird im Regelfall auf den Verlauf eines Elements bekannter und idealerweise konstanter Zusammensetzung normiert. In dieser Arbeit wurde die Normierung mit Eisen vorgenommen. Jedoch muss bei der Interpretation der Verläufe Vorsicht gewahrt werden.

Bei keiner der beiden Messungen kann von einem konstanten Verlauf des Eisensignals gesprochen werden. Eigenschaften der normierten Verläufe könnten also künstlich durch Normierung mit dem nicht konstanten Signal erzeugt worden sein. Hier zu nennen sind etwa die linear erscheinenden Abschnitte im normierten Verlauf des Sauerstoffs und auch des Kohlenstoffs von 1.4301 (Abbildung 7.5 (a) und (b)). In der halblogarithmischen Auftragung entspricht ein linearer Verlauf einem exponentiellen Verhalten, was im Regelfall auf einen diffusionsgesteuerten Prozess hindeutet. Gerade beim Kohlenstoff würde dies die These einer gerichteten Diffusion zur Oberfläche bestärken, allerdings reicht die Datenlage für eine belastbare Aussage nicht aus. Die Verläufe der unnormierten Rohintensitäten von Eisen und Kohlenstoff beider Stähle nach Wärmebehandlung sind im Anhang in Abbildung A.13 zu finden.

7.4. Modellentwicklung und Bezug auf das Lötverhalten

Die dargestellten Ergebnisse deuten darauf hin, dass Kohlenstoffdiffusion mit anschließender Reduktion der Oxide und Desorption von Kohlenstoffmonoxid in der Tat den Prozess oder einen der Prozesse darstellt, die während der Wärmebehandlung in einem Lötöfen zu einer oxidfreien Oberfläche führen. Dieser Prozess setzt bei 1.4301 bei ca. 900 °C ein. Ein gerichteter Diffusionsstrom kann nach dem ersten Fickschen Gesetz nur dann auftreten, wenn sich lokal ein Gradient des chemischen Potentials ausbildet [68]. Diese Änderung des chemischen Potentials könnte beispielsweise dadurch hervorgerufen werden, dass oberflächennaher Kohlenstoff lokal die Oxide reduziert. Bei Temperaturen unterhalb von 900 °C ist bei ausreichend hohen Umgebungsdrücken (ab Hochvakuum, 10^{-6} mbar) die kontinuierliche Neuoxidation durch Reaktion mit dem umgebenden Sauerstoff jedoch vorherrschend. Anlauffarben treten bei konstantem Druck im Hochvakuumbereich bis zu einer Temperatur von 900 °C auf (Abbildung 5.10 (a)). Studien der Oxidation von Edelstählen, am Beispiel von 1.4301 (AISI 304), durchgeführt von Sabioni et al. (siehe [69] und [70]), deuten darauf hin, dass Korngrenzen für die Oxidbildung maßgeblich sind. So seien die Diffusionskoeffizienten der Hauptspezies Sauerstoff und Chrom im Volumen der Körner um fünf Größenordnungen kleiner als in Korngrenzen, weswegen die Korngrenzen auch bevorzugte Keimstellen für die Oxidbildung darstellen.

Tritt oberhalb von 900 °C hingegen eine lokale Änderung des chemischen Potentials auf, so kommt es möglicherweise zu einem ausreichenden gerichteten Strom von Kohlenstoff an die Oberfläche, sodass das Zusammenspiel zwischen Abbau und Aufbau der Oxidschicht kippt und die Desoxidation überwiegt. Dieses Verhalten wurde bereits 1991 von Sakamoto et al. [40] beobachtet. In einer weiteren Arbeit von Ishigami et al. [71] wurde der gleiche Effekt nachgewiesen: Bei einer Wärmebehandlungen mit Drücken im Feinvakuumbereich (0,05 bzw. 0,01 mbar) wurde bis zu einer gewissen Temperatur um 900 °C der Aufbau eines Oxidfilms beobachtet, der sich in einer grünlichen Anlauffarbe äußerte. Bei Erhöhen der Maximaltemperatur verschwindet die Anlauffarbe wieder, was mit der Entfernung des Oxidfilms korreliert wird. Die Autoren begründen dies mit dem Einsetzen der Reduktion durch den gelösten Kohlenstoff und stellen fest, dass die Entfernung des Oxidfilms an Korngrenzen einsetzt und sich von den Korngrenzen ausgehend schließlich über die Kornoberfläche ausbreitet. Ein Ausdruck für den Gleichgewichts-Kohlenstoffmonoxidpartialdruck an der Grenzfläche Oxid–Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur wird für die Annahme angegeben, dass reines Chromoxid reduziert werde. Je geringer der Gesamtdruck der umgebenden Atmosphäre, desto mehr verschiebt sich dieser Gleichgewichtspartialdruck zu niedrigeren Temperaturen und die Reduktion setzt bei geringeren Temperaturen ein. Für die Oxidschichten ferritischer Stähle ergeben sich bei gleicher Temperatur höhere CO-Partialdrücke als für die martensitischen Stähle und sind daher schwerer zu reduzieren. Oxidschichten martensitischer Stähle wiederum sind schwerer zu reduzieren als die Oxidschichten austenischer Stähle; die Autoren begründen dies mit den jeweils geringeren Gehalten an im Gitter gelösten Kohlenstoff. Dies deckt sich mit dem in dieser Arbeit beobachteten Verhalten.

Alle untersuchten Proben wiesen bei 1.4301 im Vergleich zu 1.4762 ein deutlich feinkörnigeres Gefüge auf, wie repräsentativ aus Abbildung 7.6 ersichtlich ist. Darin abgebildet sind CLSM-Aufnahmen der unbehandelten Proben, die mittels SIMS untersucht wurden. Durch den Ionenbeschuss während der Messung wird ein Krater erzeugt, in dem die Kornstruktur freigelegt wird.

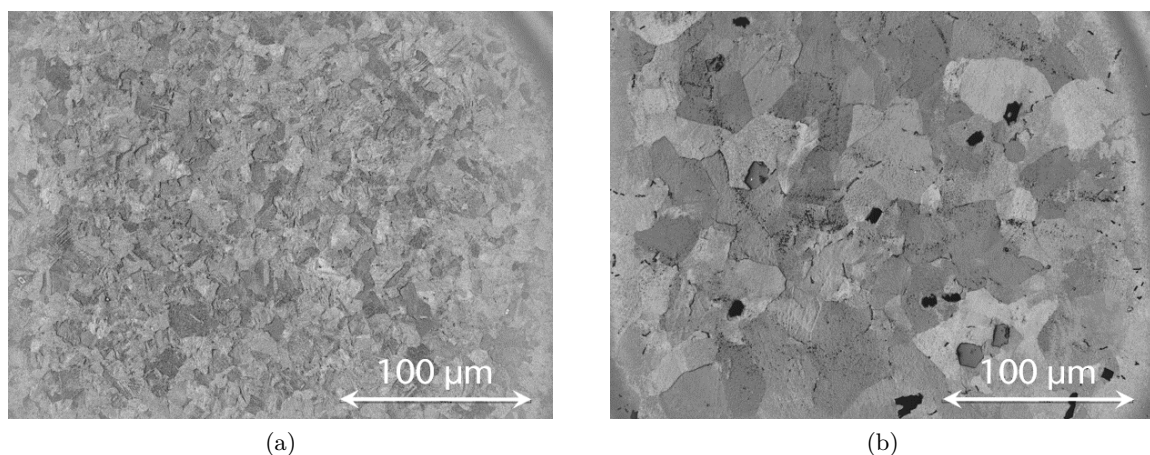


Abb. 7.6.: CLSM-Aufnahmen der Kornstruktur beider Stähle im unbehandelten Zustand, aufgenommen in den durch die SIMS-Messungen entstandenen Krater. (a): 1.4301, (b): 1.4762.

Daraus kann geschlossen werden, dass das Volumenverhältnis von Korngrenzen zu Körnern bei 1.4301 deutlich größer ist als bei 1.4762. Da es aber ein bekanntes Phänomen ist, dass Korngrenzen aufgrund der hohen Defektdichte für eine Vielzahl von Elementen bevorzugte Diffusionspfade mit um Größenordnungen höheren Diffusionskoeffizienten darstellen (siehe z. B. [70]), dürfte die Kohlenstoffdiffusion bereits aufgrund des Gefüges bei 1.4301 erleichtert sein. Insbesondere Kohlenstoffdiffusion entlang Korngrenzen und damit einhergehend einsetzende Entfernung von Oxiden an Korngrenzen wurde von Arata et al. beobachtet [39]. Die Tatsache, dass bei 1.4301 im AES-Elementmapping nach Wärmebehandlung im UHV keine Kohlenstoffanreicherung an Korngrenzen nachgewiesen werden konnte, spricht dafür, dass Kohlenstoff durch den CO-Desorptionsprozess aufgebraucht wurde. Auch die CO-Desorptionsverläufe weisen ein Maximum mit einem Abfall zum Ende der Wärmebehandlung auf, was für einen bereits abgeschlossenen Prozess spricht.

Ebenso muss beachtet werden, dass bei 1.4762 bei allen Proben stets kohlenstoffaffine Elemente nachzuweisen waren. Diese treten in der Matrix der Körner gelöst oder aber in Ausscheidungen auf. Kohlenstoffaffine Elemente könnten als eine Art chemische Falle wirken und die Diffusion zusätzlich hindern. In der Studie von Arata et al. konnte die Entfernung des Oxids bei titanhaltigen Stählen erst bei um 100 °C höheren Temperaturen beobachtet werden als bei nicht titanhaltigen Stählen, und auch Kozlova et al. [15] bestätigen die Absenkung der Kohlenstoffaktivität bei Vorliegen von Titan. Schließlich muss noch gesagt werden, dass bei 1.4762 nicht nur Oxide aus Chrom oder Eisen reduziert werden müssen, sondern zusätzlich das bei geringeren Temperaturen gebildete Aluminiumoxid.

In der Arbeit von Bacher et al. [22] sind CO-Desorptionsverläufe als Funktion der Temperatur dargestellt, angepasst dargestellt in Abbildung 7.7. Hier abgebildet sind die Verläufe der Kohlenstoffmonoxid-Volumenströme zweier Stähle als Funktion der Temperatur. Der wesentliche Unterschied in den Zusammensetzungen beider Stähle liegt in der Zugabe von Titan bei AISI 316Ti.

Die Zeitspanne unterscheidet sich von denen in dieser Arbeit – es vergehen 80 Minuten zwischen den Messpunkten bei 800 und 1200 °C. Es treten Desorptionsmaxima des Kohlenstoffmonoxids bei knapp über 800 °C und knapp über 1000 °C auf. Zudem ist zwischen den Stählen ein Unterschied in der desorbierten Menge CO zu beobachten. Bei dem Stahl, der Titan enthält (graue Kurve), erreicht das bei 800 °C auftretende Maximum einen halb so hohen Wert wie bei dem Stahl, der kein Titan enthält (rote Kurve). Wohingegen die untersuchte Probe des titanhaltigen Stahls laut Autoren eine geringere Korngröße aufweist als die des anderem Stahls (31 bzw. 44 μm), also mehr Korngrenzen für die Diffusion zur Verfügung stehen, so könnte insgesamt Titan die Diffusion des Kohlenstoffs und damit die CO-Desorption gehemmt haben. Die im Vergleich zu dieser Arbeit niedrigeren Temperaturen der Desorptionsmaxima könnten an dem um etwa eine Größenordnung geringeren Basisdruck liegen, der einen Oxaufbau im niedrigen Temperaturbereich möglicherweise verlangsamt und zusätzlich die CO-Desorption erleichtert (siehe hierzu auch die Arbeit von Ishigami et al. [71]). Insgesamt ist zu sagen, dass das von Bacher et al. vorgestellte Desorptionsverhalten in guter Übereinstimmung zu dem in dieser Arbeit beobachteten Verhalten ist.

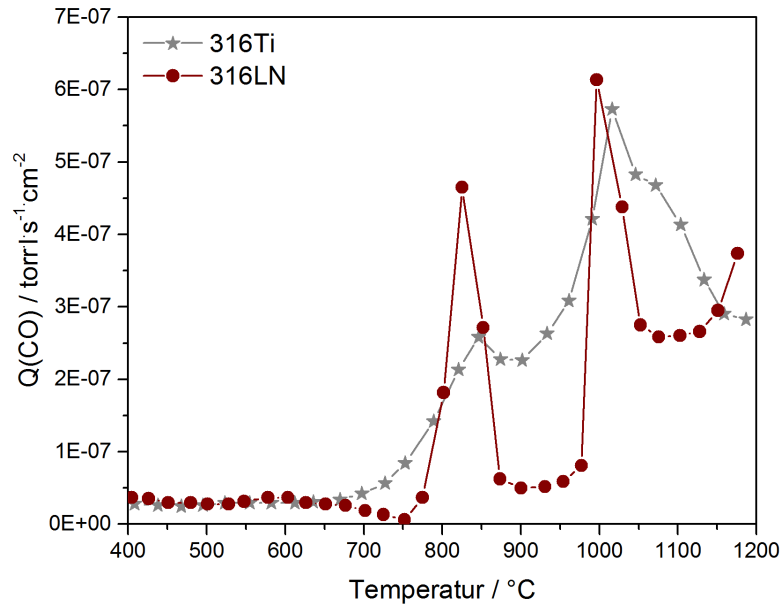


Abb. 7.7.: Verläufe des CO-Volumenstroms bei Stahl AISI 316Ti (graue Kurve, Sterne) und AISI 316LN (rote Kurve, Kreise). Die Heizrampe von 5 K/min hat zur Folge, dass zwischen den Messpunkten bei 800 und 1200 °C 80 Minuten vergehen (entnommen und angepasst nach [22], Abb. 6 a) und b)).

Was durch die vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt werden konnte, ist das für einen erfolgreichen Lötprozess nötige Ausmaß der Oxidentfernung von der Oberfläche. Es ist durchaus möglich, dass ein Zusammenspiel aus verschiedenen Faktoren das gute Benetzungsverhalten von 1.4301 erzeugt. Hier zu nennen ist die Ausprägung tiefer Korngrenzen an der Oberfläche. Während Korngrenzeninfiltration kein erwünschtes Konzept ist, da sie die mechanischen Eigenschaften einer Fugestelle negativ beeinflussen kann (Flüssigmetallkorrosion, siehe z. B. [7]), so ist doch auffällig, wie sehr sich das schmelzflüssige Lot entlang der Korngrenzen ausgebreitet hat. Möglicherweise ist hier die Kapillarwirkung der Vertiefungen ein wichtiger Faktor für die Ausbreitung des Lots, wie auch schon von Arata et al. beobachtet wurde. 1.4762, der nach Wärmebehandlung im Lötöfen eine Schicht Aluminiumoxid an der Oberfläche ausbildet, weist keine ausgeprägte Kornstruktur auf. Die Dochtwirkung tiefer Korngrenzen fehlt, zusätzlich könnten die chemische Stabilität und der nicht-metallische Charakter der Aluminiumoxid-Phase die Benetzung weiter behindern.

Das von Holländer et al. [37] vorgeschlagene Modell der Sauerstoffströme aus der Oxidschicht in die umgebenden Phasen hinein kann mit den vorliegenden Ergebnissen weder belegt noch widerlegt werden. Die aufgenommenen SIMS-Profile könnten entweder auf eine Anreicherung des Sauerstoffs an der Oberfläche mit einer entsprechenden diffusionsgesteuerten Verarmung in einer größeren Tiefe hindeuten, oder aber auf einen Diffusionsstrom des Sauerstoffs in das Werkstoffinnere. Weitere systematische Studien sind jedoch für eine belastbare Aussage notwendig.

Abschließend muss betont werden, dass es bei einem derart komplexen System wie hochle-

gierten Stählen unwahrscheinlich ist, dass ein einziger Prozess – die Diffusion des Kohlenstoffs und damit einhergehend die Reduktion der Oberflächenoxide – entscheidend für die Lötbarkeit eines Materials ist. Benetzbarkeit ist als notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium für einen durchführbaren Lötprozess zu werten, und es kann nicht abschließend geklärt werden, in welchem Ausmaß der Grad der Oxidfreiheit der Oberfläche dazu beiträgt.

8. Lösungsansätze

Die Zugabe reduzierend wirkender Gase, meist in Form von Dotierung inerter Gase, ist ein Ansatz, um der ungenügenden Desoxidation von Stählen wie 1.4762 Herr zu werden. Mit Wärmebehandlung in einem Schutzgasofen (mit Durchfluss von silandotiertem Argon) soll geklärt werden, ob der Silanzusatz tatsächlich zu einer Unterdrückung der Aluminiumoxidbildung bei 1.4762 führt. Mit einer sektioniert vorgenommenen Anrauerung der Oberfläche soll der Einfluss von Polierriefen auf den Lotfluss aufgeklärt werden.

Im folgenden wird nun der theoretische Hintergrund der Silanzugabe erläutert, gefolgt von der experimentellen Überprüfung. Die folgende Herleitung ist im Wesentlichen [2] entnommen.

8.1. Theoretischer Hintergrund

8.1.1. Allgemeines

Es wurde bereits angedeutet, dass die theoretische Grundlage von Vakuumlötprozessen oder genauer gesagt den Desoxidationsprozessen auf der zersetzenden Wirkung von Vakua bei hohen Temperaturen beruht. Alle durch Vakuumpumpen erzeugten Atmosphären enthalten Sauerstoff in unterschiedlichen Gehalten. In Vakuumlötöfen beträgt der Sauerstoffpartialdruck meist um 10^{-6} mbar, was, wie auch durch die Ergebnisse dieser Arbeit gestützt werden konnte, bei Ausklammerung anderer Prozesse noch zu einer Oxidation und nicht zu einer Desoxidation führt.

Die reduzierende Wirkung von geringen Drücken bei hohen Temperaturen ist auf den temperaturabhängigen Zersetzungs-Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}^{\text{M}}(T)$ zurückzuführen. Er bezeichnet den Sauerstoffpartialdruck, bei dem das Oxid eines Metalls M mit der umgebenden Atmosphäre bei einer bestimmten Temperatur T im Gleichgewicht steht. Ist der Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre geringer als $p_{\text{O}_2}^{\text{M}}(T)$, wird das Oxid reduziert, ist er höher, wird das Oxid aufgebaut. Dieser Zusammenhang entstammt der Betrachtung der Gibbs-Energie, die ein Maß für die Triebkraft einer Reaktion ist. Für eine Oxidationsreaktion eines Metalls M, die beispielsweise ablaufen kann wie folgt:



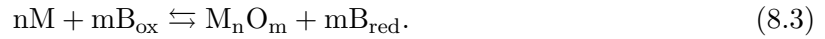
so gilt im Gleichgewichts- oder stationären Zustand für die freie Standardbildungsenthalpie des Oxids:

$$\Delta G_{\text{f}, \text{M}_n\text{O}_m}^0 = \frac{m}{2}RT \ln p_{\text{O}_2}^{\text{M}} = \frac{m}{2}RT \ln p_{\text{O}_2}^{\text{A}}, \quad (8.2)$$

sodass wie bereits aufgeführt die Triebkraft und somit die Ablaufrichtung nur vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck abhängen, mit R der universellen Gaskonstante und T der Temperatur

in Kelvin. Der Index A bedeutet hierbei, dass der Partialdruck in der umgebenden Atmosphäre gemeint ist.

Ist nun noch ein reduzierend wirkendes Gas B vorhanden, welches mit Sauerstoff von seiner reduzierten Form B_{red} zu seiner oxidierten Form B_{ox} reagiert, so muss zur Oxidationsreaktion in Gleichung 8.1 noch diese weitere Reaktion hinzugefügt werden, sodass sich ergibt:



In diesem Fall muss die Standardbildungsenthalpie der neuen Reaktion Gleichung 8.3 angepasst werden, und es gilt:

$$\Delta G_{f, M_nO_m + mB_{\text{ox}}} = -mRT \ln \left(\frac{p_{B_{\text{red}}}^A}{p_{B_{\text{ox}}}^A} \right). \quad (8.4)$$

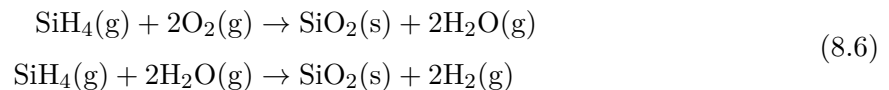
Für das Maß der Aktivität des Sauerstoffs ergibt sich nach weiteren Umformungen (siehe [2]) insgesamt:

$$RT \ln p_{O_2}^A = -2RT \ln \left(\frac{p_{B_{\text{red}}}^A}{p_{B_{\text{ox}}}^A} \right) + \Delta G_{2B_{\text{ox}}}. \quad (8.5)$$

Die oxidierende Wirkung des Sauerstoffs kann also gesenkt werden, wenn der Anteil von B_{red} gesteigert und/ oder der Anteil von B_{ox} gesenkt wird.

8.1.2. Technische Anwendung

Monosilan (SiH_4) ist mit Sauerstoff hoch reaktiv und reagiert schon bei Raumtemperatur mit der umgebenden Luft [72]. Die Zugabe von Silan zu inerten Gasen führt dann nach folgenden Reaktionen zur Entfernung von Sauerstoff und Wasserdampf:



Diese Reaktionen sind radikale Kettenreaktionen, bei denen eine große Zahl Zwischenprodukte auftritt [73].

Eine Modellierung mit FactSage, deren Ergebnisse in [37] zusammengefasst sind, zeigt, dass die Zugabe von Silan die Aktivität des Sauerstoffs drastisch reduziert. Es konnte gezeigt werden, dass die reduzierende Wirkung die des Wasserstoffs, gängigerweise für solche Anwendungen genutzt [30], bei weitem übertrifft.

8.2. Experimentelle Überprüfung

Um den Effekt der Silandotierung zu überprüfen, wurden Proben von 1.4762 in einem Durchlaufofen unter Argon-Silan-Strömung wärmebehandelt.

Die Gasmischung bestand dabei aus 95 % Argon mit 5 % Wasserstoff, mit einer zugefügten Silanmischung von Argon mit 2 % Silan. Alle Prozentangaben sind Volumenanteile. Das Trägergas spült den Ofen mit 10 m³/h, die Silanmischung wird mit 20 l/h hinzugegeben. Die Silananteil

liegt also insgesamt bei $4 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$. Die Geschwindigkeit des Förderbands wurde solcherart eingestellt, dass die Maximaltemperatur bei allen Durchläufen 10 Minuten gehalten wurde. Insgesamt durchliefen alle drei Proben drei Wärmebehandlungen.

Im ersten Versuch wurde bei einer Maximaltemperatur von 990 °C mit einer Folie aus Silber-Kupfer-Eutektikum wärmebehandelt, um Benetzungsversuche durchzuführen und den Einfluss der Atmosphäre auf die Oberflächenzusammensetzung ermitteln zu können. Dabei wurden zwei der Proben sektioniert angeraut, wie in Abbildung 8.1 erkennbar. Dieser erste Versuch scheiterte,

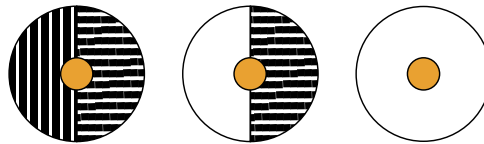


Abb. 8.1.: Schematische Darstellung der sektionierten Anrauerung der Proben, mit angedeuteter Positionierung der Lotfolie im ersten Versuch. Links: Polierriefen längs und quer zur Ausbreitungsrichtung des Lots, Mitte: Blank und Polierriefen längs zur Ausbreitungsrichtung, rechts: Komplette blank.

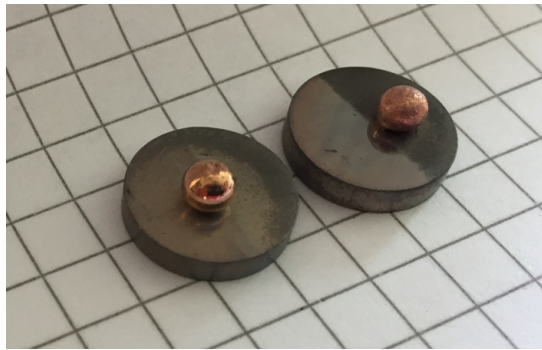
da sich das Lot nach Aufschmelzen zusammenballte und durch das Ruckeln des Transportbandes im Ofen von den Proben herunterfiel. Eine erneute Wärmebehandlung mit der Applizierung des Lots als Draht gleicher Zusammensetzung bei einer Maximaltemperatur von 1060 °C führte zum selben Ergebnis. Der letzte Versuch wurde bei einer Maximaltemperatur von 1100 °C mit reinem Kupferdraht durchgeführt. Hier ballte sich das Lot ebenfalls zu einer Kugelform zusammen, blieb aber auf den beiden angerauten Proben haften, wie in Abbildung 8.2 (a) erkennbar. Von der glatt polierten Probe fiel das Kupferlot abermals herunter. Die Oberfläche dieser Probe wurde mittels XPS untersucht, das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 8.2 (b) dargestellt. Es ergibt sich die in Tabelle 8.1 zusammengefasste Zusammensetzung.

Tabelle 8.1.: Zusammensetzung der Oberfläche von 1.4762 nach dreifacher Wärmebehandlung im Durchlaufofen unter Silanatmosphäre.

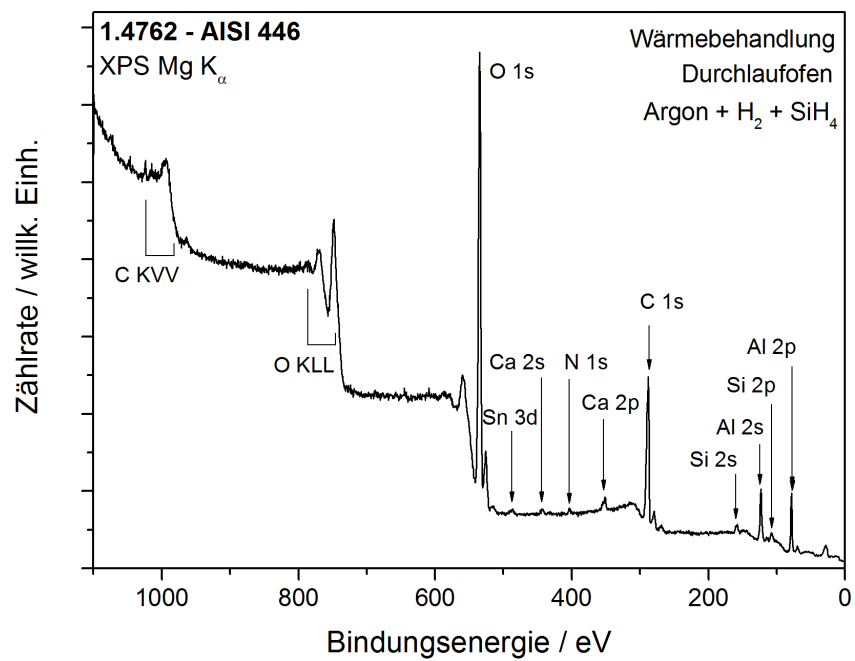
Element	Gehalte in at.‰
Fe	-
Cr	-
C	38,1
O	41,2
Al	16,8
Si	2,8
Ca, Sn, N	< 1

Die Zusammensetzung der Probenoberfläche deutet darauf hin, dass sich trotz der Silanzugabe Aluminiumoxid während der Wärmebehandlung gebildet hat.

In den CLSM-Abbildungen in Abbildungen 8.3 und 8.4 ist gut zu erkennen, dass die vor Wärmebehandlung klar ausgebildeten Riefen der angerauten Stellen nach Wärmebehandlung stellenweise bedeckt scheinen. Dabei entsprechen die dunkel und bedeckt erscheinenden Stellen den Bereichen, die optisch dunkel angelaufen wirken (siehe auch die Fotografie in Abbildung 8.2 (a)).

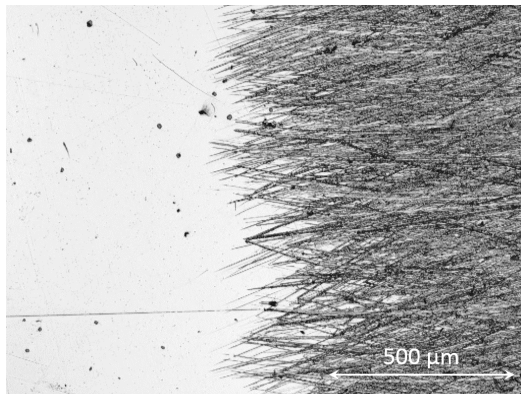


(a)

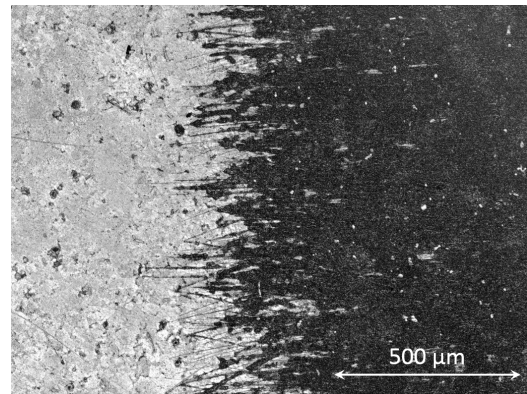


(b)

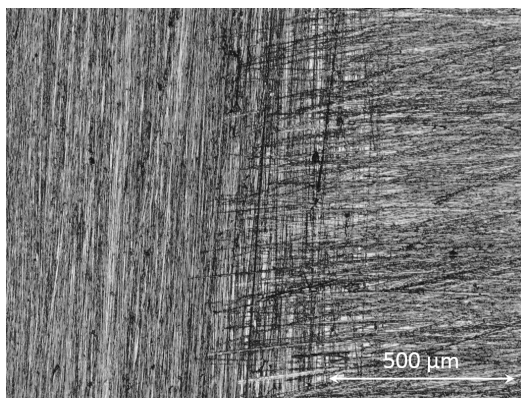
Abb. 8.2.: (a): Fotografie der mit Lot wärmebehandelten Proben im Durchlauföfen unter Silanatmosphäre. (b): XP-Spektrum der ohne Lot behandelten Probe.



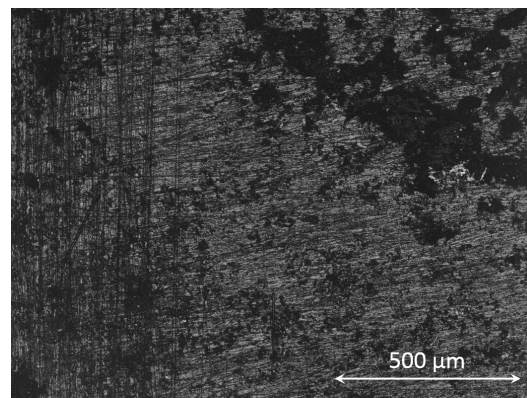
(a)



(b)

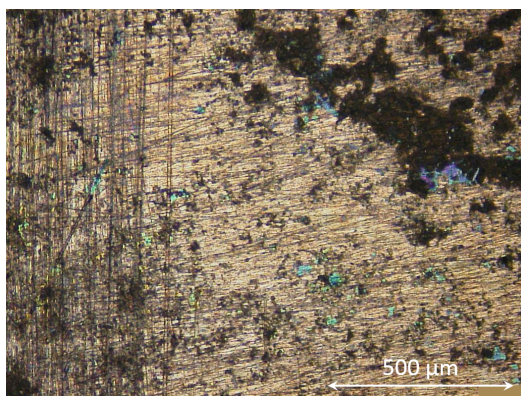


(c)

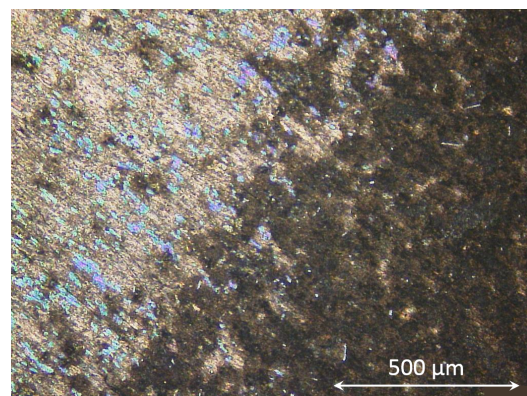


(d)

Abb. 8.3.: CLSM-Aufnahmen der angerauten Proben vor (a, c) und nach Wärmebehandlung (b, d) im Durchlaufofen unter Silanatmosphäre.



(a)



(b)

Abb. 8.4.: Farbbilder der CLSM-Aufnahmen der angerauten Proben nach Wärmebehandlung im Durchlaufofen unter Silanatmosphäre. Bei (a) handelt es sich um den gleichen Bereich wie in Abb. 8.3 (b), bei (b) wurde der Übergang zu einem dunkel angelaufenen Bereich abgebildet.

8.3. Zusammenfassung

Die Ausbildung der Aluminiumoxidschicht konnte durch die Silanzugabe nicht unterbunden werden. Benetzung erfolgte nicht, da sich das Lot, analog zur Wärmebehandlung im Lötöfen, zu einer Kugelform zusammenballte. Eine Anhaftung konnte nur bei den beiden angerauten Proben beobachtet werden; bei der nur halb angerauten Probe haftete das Lot auf dem rauen Bereich, nicht auf dem polierten. Vermutlich führte hier nach Aufschmelzen des Lots ein Formschluss mit der rauen Oberfläche zur Anhaftung, eine weitere Ausbreitung hat aber nicht stattgefunden.

Die Riefen der angerauten Stellen sind nach den Wärmebehandlungen deutlich weniger ausgeprägt als vorher. Bei der halb angerauten Probe sind keine durchgehenden Riefen mehr zu erkennen, bei der anderen Probe ist dies in einem ringförmigen Bereich am Außenrand zu beobachten.

Die erhoffte Dochtwirkung der angerauten Stellen blieb aus.

Vermutlich war die vorliegende Atmosphäre im Ofen nicht rein genug, um den Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck ausreichend abzusenken. Denkbar wäre es, die Auswirkung verschiedener Reinigungsmaßnahmen vor Wärmebehandlung zu testen, etwa dem Ausheizen unter Wasserstoffatmosphäre, um das Muffeninnere und das Band zu reinigen.

9. Zusammenfassung und Ausblick

9.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit konnte aufgezeigt werden, dass zwei Stähle, die sich grundlegend in ihrem Lötverhalten unterscheiden, auch grundlegend in ihrem Verhalten nach Wärmebehandlung unterscheiden. Der für die technische Anwendung wichtigste Aspekt dürfte sein, dass das Verhalten von 1.4301 in der untersuchten Spanne offenbar keine Abhängigkeit vom Druck aufweist. Bei 1.4762 hingegen ist eine ausgeprägte Druckabhängigkeit zu beobachten.

Die drei wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Stählen bestehen im Vorliegen oder eben Nicht-Vorliegen stabiler Oxidphasen nach Wärmebehandlung sowie ausgeprägter Korngrenzen an der Oberfläche und schließlich im Desorptionsverhalten von Kohlenstoffmonoxid. Die Ausbildung der stabilen Aluminiumoxidphase an der Oberfläche von 1.4762 scheint die Theorie zu bestätigen, dass Oxidfreiheit ein wichtiges Kriterium für die Benetzbarkeit mit flüssigem Lot während der Wärmebehandlung ist. Gleichzeitig aber bedeutet die Ausbildung der Oxidschicht auch, dass keine ausgeprägten und tiefen Korngrenzen an der Oberfläche vorliegen – im Gegensatz zu 1.4301, wo bei Benetzungsversuchen Korngrenzeninfiltration und damit die Ausbreitung des Lots über Korngrenzen beobachtet werden konnte.

Wärmebehandlungen unter silandotierter Schutzgasatmosphäre führten nicht dazu, dass die Bildung des Aluminiumoxids unterdrückt werden konnte. Weder Eisen, noch Chrom konnten mittels XPS erfasst werden, sodass sich eine Schicht von mindestens einigen 10 nm gebildet haben muss. Die Riefen angerauter Bereiche führten nicht zur Ausbreitung des Lots, bewirkten aber vermutlich durch Formschluss ein Anhaften des zusammengeballten Lottropfens.

Kohlenstoffmonoxid-Desorption während Wärmebehandlung liegt bei beiden Stählen vor, setzt allerdings bei 1.4301 bereits bei wesentlichen geringeren Temperaturen und in stärkerem Ausmaß ein als bei 1.4762. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Erfahrung, dass 1.4762 bei wesentlich höheren Prozesstemperaturen – einige 100 °C mehr – gelötet werden muss als 1.4301, und auch dies meist nicht zum Erfolg führt.

Vielleicht kann dies darauf zurückgeführt werden, dass bei 1.4301 lediglich die wenige Nanometer dicke Passivschicht abgebaut werden muss und danach Sauerstoff aus dem Volumen entzogen wird. Es liegen keine Begleitelemente in ausreichender Menge vor, die eine hohe Sauerstoffaffinität aufweisen und eine neue Oxidschicht bilden. Bei 1.4762 hingegen konnten durchgängig das Legierungselement Aluminium sowie das Begleitelement Titan nachgewiesen werden. Titan, als Karbidbildner häufig in ferritischen Stählen zu finden, könnte bei ausreichendem Sauerstoffangebot ebenso wie Aluminium an der Oberfläche oxidieren. Hierbei ist es einerseits möglich, dass aufgrund der höheren Sauerstoffaffinität die aus Eisen- und Chromoxiden bestehende Oxid-

schicht reduziert wird, oder aber eine Reaktion mit dem Sauerstoff der umgebenden Atmosphäre stattfindet. Insbesondere bei den in einem Vakuumlötofen vorliegenden Drücken ist dies denkbar.

Weiterhin scheint die Kohlenstoffdiffusion bei 1.4762 im Vergleich zu 1.4301 gehemmt zu sein. Dafür sprechen einerseits die geringere Zahl Korngrenzen und andererseits das Vorliegen kohlenstoffaffiner Begleitelemente wie Titan, die als chemische Falle fungieren könnten.

Schließlich muss der Schluss gezogen werden, dass das Auftreten von CO-Desorption nicht unbedingt dazu führt, dass tatsächlich alle an der Oberfläche vorliegenden Oxide in hinreichendem Maß abgebaut werden. Überwiegt die Oxidation der Reduktion, so wird am Ende eines Lötprozesses eine oxidierte Oberfläche vorliegen, selbst wenn während der Wärmebehandlung ebenso große Mengen Kohlenstoffmonoxid desorbiert wurden wie bei einem gut lötbaren Stahl.

9.2. Ausblick und weiterer Forschungsbedarf

Wie anfangs erwähnt, ist es nicht von der Hand zu weisen, dass der Erfahrungsschatz der Füge-technik enorm ist. Diese Arbeit unternimmt den Versuch, das empirische Wissen analytisch zu untermauern.

Hochlegierte Stähle stellen ein derart komplexes System dar, dass in dieser Arbeit nur angerissen werden konnte, welche Faktoren in welchem Maß in die Beschaffenheit der Oberfläche einwirken. Dabei spielen nicht nur die äußeren Bedingungen der Wärmebehandlung eine tragende Rolle, sondern auch intrinsische Eigenschaften der jeweiligen Stähle, wie Gefüge oder Legierungs- und Begleitelemente.

Durch die Komplexität des Systems wird die Nutzung der gängigen Analysemethoden der (Oberflächen-)Physik erschwert. Hier zu nennen sind etwa überlappende Signale bei XP-Spektren oder Tiefenprofilmessungen mittels SIMS, bei denen die Normierung erschwert wird.

Ein möglicher Ansatz für die Reduzierung dieser Problematik könnte die Betrachtung von vereinfachten Systemen sein, wie z. B. die binären oder ternären Systeme aus Eisen, Chrom und Aluminium. Zu prüfen bleibt dann, inwieweit kommerziell erhältliche Legierungen dieser Elemente Kohlenstoff enthalten und welche Prozesse ablaufen. Gegebenenfalls ist es auch zielführend, den Kohlenstoffgehalt durch eigene Herstellung der Legierungen präzise zu steuern.

Weiterhin waren die mit SIMS ermittelten Verläufe von Sauerstoff und Kohlenstoff von großem Interesse. Eine gezielte Studie des Diffusionsverhaltens während einer Wärmebehandlung, nicht nur von Sauerstoff und Kohlenstoff, sondern auch von Eisen und Chrom, könnte in der Aufklärung der ablaufenden Prozesse äußerst hilfreich sein.

Gegebenenfalls sollten diese Studien nicht nur auf weitere austenitische und ferritische Stähle, sondern auch auf die vereinfachten binären und ternären Systeme ausgedehnt werden. Durch eine umfassendere Untersuchung könnten die in dieser Arbeit erstellten Hypothesen gefestigt werden, oder aber einen Hinweis darauf geben, welche Prozesse zusätzlich ablaufen. Insbesondere könnte dadurch das Verhalten von Chrom untersucht werden. Eine Chromverarmung bzw. Verschiebung der Gehalte konnte insbesondere bei 1.4301 durchgehend beobachtet werden, doch eine belastbare Erklärung konnte nicht gefunden werden. Die präzisere Untersuchung der Sauerstoffdiffusion könnte aufdecken, inwieweit ein Sauerstofftransport aus der Oxidschicht in das

Volumen des Grundwerkstoffs oder in das Lot hinein zum Oxidabbau beiträgt.

Durch Nutzung vereinfachter Systeme könnte weiterhin der Einfluss der karbidbildenden Elemente besser beziffert werden, und möglicherweise auch die Rolle des Kornwachstums für die Kohlenstoffmonoxidbildung genauer untersucht werden.

Der Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Lotausbreitung konnte in dieser Arbeit nicht genauer beziffert werden. Eine systematische Untersuchung von Lotausbreitung, etwa auf gerichtet angerauten Stellen, könnte hier helfen.

Schließlich ist noch nicht abschließend geklärt, in welchem Ausmaß Oxidfreiheit der Oberfläche vorliegen muss, um einen erfolgreichen Lötprozess zu gewährleisten. Falls ein weitestgehend entfernter Passivfilm ausreichend ist, wäre die Bezifferung dieses Zustands für die Lötindustrie von großem Interesse.

Literaturverzeichnis

- [1] *Stahlproduktion - Die große Stahlstatistik 2017*, aufgerufen unter <https://t1p.de/stahlstatistik> am 25.05.2019. <https://t1p.de/stahlstatistik>
- [2] JACOBSON, D. M. ; HUMPHSTON, G.: *Principles of Brazing*. Materials Park, NY : ASM International, 2010. – ISBN 0-87170-812-4
- [3] LÄPPLE, V.: *Wärmebehandlung des Stahls: Grundlagen, Verfahren und Werkstoffe*. 9., aktualisierte Aufl. Haan-Gruiten : Verl. Europa-Lehrmittel, 2006 (Bibliothek des technischen Wissens). – ISBN 3-8085-1309-8
- [4] EISENBEISSER: *Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, metastabil mit Gefügebestandteilen*. 2019. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EKD-300dpi.jpg>
- [5] MAALEKIAN, M.: The effects of alloying elements on steels (I). (2007)
- [6] ADAMS, R. O.: A Review of the Stainless Steel Surface. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 1 (1983), S. 12–18. <http://dx.doi.org/10.1116/1.572301>. – DOI 10.1116/1.572301
- [7] WENDLER-KALSCH, E. ; GRÄFEN, H.: *Korrosionsschadenkunde*. 1. Berlin : Springer Vieweg, 2012 (Klassiker der Technik). – ISBN 9783642304309
- [8] PASEL, C.: *Herstellung von Gegenständen, die hohe Widerstandskraft gegen Korrosion erfordern, nebst thermischem Behandlungsverfahren (Patentnr. 304126)*
- [9] ASAMI, K. ; HASHIMOTO, K.: An X-ray Photo-electron Spectroscopic Study of Surface Treatments of Stainless Steels. In: *Corrosion Science* 19 (1979), Nr. 12, S. 1007–1017. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(79\)80120-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(79)80120-1). – DOI 10.1016/S0010-938X(79)80120-1
- [10] CHU, W. F. ; RAHMEL, A.: The Conversion of Chromium Oxide to Chromium Carbide. In: *Oxidation of Metals* 15 (1981), Nr. 3-4, S. 331–337. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01058833>. – DOI 10.1007/BF01058833
- [11] FRANKENTHAL, R. P. ; THOMPSON, D. E.: An AES Study of the Surface Composition of Ion-etched Iron–Chromium Alloys: Effect of Adsorbed CO. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 16 (1979), Nr. 1, S. 6–12. <http://dx.doi.org/10.1116/1.569869>. – DOI 10.1116/1.569869

- [12] GARDIN, E. ; ZANNA, S. ; SEYEUX, A. ; ALLION-MAURER, A. ; MARCUS, P.: Comparative Study of the Surface Oxide Films on Lean Duplex and Corresponding Single Phase Stainless Steels by XPS and ToF-SIMS. In: *Corrosion Science* 143 (2018), S. 403–413. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.009>. – DOI 10.1016/j.corsci.2018.08.009
- [13] LOTHONGKUM, G. ; CHAIKITTISILP, S. ; LOTHONGKUM, A.W: XPS Investigation of Surface Films on High Cr-Ni Ferritic and Austenitic Stainless Steels. In: *Applied Surface Science* 218 (2003), Nr. 1-4, S. 203–210. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00600-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00600-7). – DOI 10.1016/S0169-4332(03)00600-7
- [14] CARMEZIM, M. J. ; SIMÕES, A. M. ; MONTEMOR, M. F. ; CUNHA BELO, M. D.: Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel. In: *Corrosion Science* 47 (2005), Nr. 3, S. 581–591. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.002>. – DOI 10.1016/j.corsci.2004.07.002. – ISSN 0010938X
- [15] KOZLOVA, O. ; VOYTOVYCH, R. ; DEVISMES, M.-F. ; EUSTATHOPOULOS, N.: Wetting and Brazing of Stainless Steels by Copper–Silver Eutectic. In: *Materials Science and Engineering: A* 495 (2008), Nr. 1-2, S. 96–101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.10.101>. – DOI 10.1016/j.msea.2007.10.101
- [16] GRABKE, H. J. ; LEROY, V. ; VIEFHAUS, H.: Segregation on the Surface of Steels in Heat Treatment and Oxidation. In: *ISIJ International* 35 (1995), Nr. 2, S. 95–113. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.35.95>. – DOI 10.2355/isijinternational.35.95
- [17] KAPLAN, W. D. ; CHATAIN, D. ; WYNBLATT, P. ; CARTER, W. C.: A Review of Wetting versus Adsorption, Complexions, and Related Phenomena: The Rosetta Stone of Wetting. In: *Journal of Materials Science* 48 (2013), Nr. 17, S. 5681–5717. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7462-y>. – DOI 10.1007/s10853-013-7462-y
- [18] KRISHNASWAMY, S. V. ; MCLANE, S. B. ; MÜLLER, E. W.: Effect of Annealing on the Surface Composition of Stainless Steel 410. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (1974), Nr. 5, S. 899–902. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1318089>. – DOI 10.1116/1.1318089
- [19] CALDER, R. ; LEWIN, G.: Reduction of stainless-steel outgassing in ultra-high vacuum. In: *British Journal of Applied Physics* 18 (1967), Nr. 10, S. 1459–1472. <http://dx.doi.org/10.1088/0508-3443/18/10/313>. – DOI 10.1088/0508-3443/18/10/313. – ISSN 0508-3443
- [20] REZAIE-SEREJ, S. ; OUTLAW, R. A.: Thermal Desorption of CO and H₂ from degassed 304 and 347 Stainless Steel. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 12 (1994), Nr. 5, S. 2814–2819. <http://dx.doi.org/10.1116/1.578949>. – DOI 10.1116/1.578949

- [21] OUTLAW, R. A. ; ZHAO, X. ; HOLLOWAY, B. C. ; DAVIDSON, M. R. ; LAMBERS, E.: Correlation of the Surface Composition of Degassed 347 Stainless Steel with Thermally Desorbed H₂ and CO. In: *Applied Surface Science* 227 (2004), Nr. 1-4, S. 7–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.09.051>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2003.09.051
- [22] BACHER, J.-P. ; BENVENUTI, C. ; CHIGGIATO, P. ; REINERT, M.-P. ; SGOBBA, S. ; BRASS, A.-M.: Thermal desorption study of selected austenitic stainless steels. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (2003), Nr. 1, S. 167–174. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1527953>. – DOI 10.1116/1.1527953. – ISSN 0734–2101
- [23] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V.: DIN ISO 857 -2: Weichlöten, Hartlöten und verwandte Begriffe. 01.040.25; 25.160.50 (2007)
- [24] EUSTATHOPOULOS, N. ; HODAJ, F. ; KOZLOVA, O.: The wetting process in brazing. Version: 2013. <http://dx.doi.org/10.1533/9780857096500.1.3>. In: *Advances in Brazing*. Elsevier, 2013. – DOI 10.1533/9780857096500.1.3, S. 3–30
- [25] FABIAN, Roger: *Vacuum technology: Practical Heat Treating and Brazing*. Materials Park, OH : ASM International, 2010. – ISBN 0–87170–477–3
- [26] *An Introduction to Brazing, aufgerufen unter https://t1p.de/oerlikon-Introduction-to-Brazing am 25.05.2019*. <https://t1p.de/oerlikon-Introduction-to-Brazing>
- [27] EUSTATHOPOULOS, N.: Wetting by Liquid Metals—Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group. In: *Metals* 5 (2015), Nr. 1, S. 350–370. <http://dx.doi.org/10.3390/met5010350>. – DOI 10.3390/met5010350
- [28] *DVS-Berichte. Bd. 325: Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding: LÖT 2016*. Düsseldorf : DVS Media GmbH, 2016. – ISBN 978–3–945023–64–8
- [29] FLORIAN, C. ; SKOULAS, E. ; PUERTO, D. ; MIMIDIS, A. ; STRATAKIS, E. ; SOLIS, J. ; SIEGEL, J.: Controlling the Wettability of Steel Surfaces Processed with Femtosecond Laser Pulses. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (2018), Nr. 42, S. 36564–36571. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.8b13908>. – DOI 10.1021/acsami.8b13908
- [30] SCHWARTZ, M. M.: *Brazing. 2*. Materials Park : ASM International, 2003. – ISBN 0–87170–784–5
- [31] MANTEL, M. ; WIGHTMAN, J. P.: Influence of the Surface Chemistry on the Wettability of Stainless Steel. In: *Surface and Interface Analysis* 21 (1994), Nr. 9, S. 595–605. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740210902>. – DOI 10.1002/sia.740210902
- [32] HOFMANN, S.: *Springer Series in Surface Sciences. Bd. 49: Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*. Berlin and Heidelberg : Springer, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>. – ISBN 978–3–642–27380–3

- [33] ERTL, G. ; KÜPPERS, J.: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. 2. Weinheim : VCH Verl. Ges, 1985. – ISBN 3-527-26056-0
- [34] KELLER, D. L. ; McDONALD, M. M. ; HEIPLE, C. R. ; JOHNS, W. L. ; HOFMANN, W. E.: Wettability of Brazing Filler Metals: A study compares Wettability of Several Braze Filler Metals on 304-L, 21-6-9 and 316L Stainless Steels. In: *Welding Journal* (1990), S. 31–34
- [35] AMBROSE, J. C. ; NICHOLAS, M. G.: Wetting and spreading of nickel-phosphorus brazes: detailed real time observations of spreading on iron-chromium substrates. In: *Materials Science and Technology* (1996), Nr. 1, S. 72–80
- [36] MCGURRAN, B. ; NICHOLAS, M. G.: A Study of Factors which Affect Wetting when Brazing Stainless Steel to Copper. In: *Brazing & Soldering* (1985), Nr. 5, S. 43–48
- [37] HOLLÄNDER, U. ; WULFF, D. ; LANGOHR, A. ; MÖHWALD, K. ; MAIER, H. J.: Brazing in SiH₄-Doped Inert Gases: A New Approach to an Environment Friendly Production Process. In: *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology* (2019). <http://dx.doi.org/10.1007/s40684-019-00109-1>. – DOI 10.1007/s40684-019-00109-1
- [38] WULFF, D.: *Berichte aus dem IW, zugleich Dissertation an der Leibniz Universität Hannover*. Bd. 6/2018: *Prozessatmosphären-Werkstoff-Wechselwirkungen bei dem flussmittelfreien Löten von austenitischen Chrom-Nickel-Stählen*. 1. Erstausgabe. Garbsen : TEWISS, 2019. – ISBN 978-3-95900-245-5
- [39] ARATA, Y. ; OHMORI, A. ; FU CAI, H.: Studies on Vacuum Brazing (Report II): Removal of oxide film from stainless steel surface and brazing alloy spreading mechanism. In: *Transactions of JWRI* 12 (1983), Nr. 1, S. 27–34
- [40] SAKAMOTO, A.: Study of Furnace Atmosphere for Vacuum-Inert Gas Partial-Pressure Brazing. In: *Oxidation of Metals* (1991), S. 311–320
- [41] LUGSCHEIDER, E. ; ZHUANG, H. ; MAIER, M.: Surface Reactions and Wetting Mechanisms of Titanium - and Aluminum - Containing Nickel-Base and Iron-Base Alloys During Brazing. (1983), S. 295–300
- [42] JOUSTEN, K.: *Handbook of Vacuum Technology*. John Wiley & Sons, 2008. – ISBN 9783527407231
- [43] METALCOR: *Specification Sheet AISI 304*, *aufgerufen unter* <http://www.metalcor.de/en/datenblatt/5/> *am* *17.05.2018*.
<http://www.metalcor.de/en/datenblatt/5/>
- [44] METALCOR: *Specification Sheet AISI 446*, *aufgerufen unter* <http://www.metalcor.de/en/datenblatt/54/> *am* *17.05.2018*.
<http://www.metalcor.de/en/datenblatt/54/>

- [45] IW HANNOVER: *Hochtemperaturvakuumofen: Typ MOV243T der Firma PVA Tepla AG*, aufgerufen unter <https://t1p.de/iw-hannover-ausstattung> am 25.05.2019. <https://t1p.de/iw-hannover-ausstattung>
- [46] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik* 3. 4. überarb. Aufl. Berlin : Springer, 2010 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783642039102
- [47] VAN DER HEIDE, P.: *Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*. Hoboken : Wiley, 2014. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118916780>. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118916780>. – ISBN 978-1-118-48048-9
- [48] OURA, K. ; LIFŠIC, V. G. ; SARANIN, A. A. ; ZOTOV, A. V. ; KATAYAMA, M.: *Surface Science: An Introduction*. Berlin and Heidelberg and New York : Springer, 2003 (Advanced Texts in Physics). – ISBN 978-3-540-00545-2
- [49] BRUNE, Dag (Hrsg.) ; HELLBORG, Ragnar (Hrsg.) ; WHITLOW, Harry J. (Hrsg.) ; HUNDERI, O. (Hrsg.): *Surface characterization: A user's sourcebook*. Oslo and Weinheim and Berlin and New York : Wiley-VCH, 1997. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527612451>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527612451>. – ISBN 9783527288434
- [50] CHILDS, Kenton D. (Hrsg.) ; HEDBERG, Carol L. (Hrsg.): *Handbook of Auger electron spectroscopy: A book of reference data for identification and interpretation in Auger electron spectroscopy*. 3. ed. Eden Prairie : Physical Electronics, 1995. – ISBN 0-9648124-0-1
- [51] GOLDSTEIN, J. ; NEWBURY, D. E. ; ECHLIN, P.: *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3. New York : Springer, 2008. – ISBN 0306472929
- [52] MICROSCOPY AUSTRALIA: *X-ray detection by EDS*, aufgerufen unter <https://myscope.training/legacy/analysis/eds/xraydetection/> am 27.05.2019. <https://myscope.training/legacy/analysis/eds/xraydetection/>
- [53] LUTZ, G.: *Semiconductor Radiation Detectors: Device Physics*. 2. Berlin and Heidelberg : Springer, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71679-2>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71679-2>. – ISBN 978-3-540-71678-5
- [54] SMITH, R. M.: *Understanding Mass Spectra: A Basic Approach*. 2. Hoboken, N.J : Wiley Interscience, 2010. <http://dx.doi.org/10.1002/0471479357>. <http://dx.doi.org/10.1002/0471479357>. – ISBN 978-0471429494
- [55] HENNEBERG, D.: *NIST Chemistry WebBook, Nitrogen Mass spectra*, aufgerufen unter <https://t1p.de/nist-N2mass-spectra> am 26.05.2019. <https://t1p.de/nist-N2mass-spectra>
- [56] BRIANT, C. L. ; MULFORD, R. A.: Surface segregation in austenitic stainless steel. In: *Metallurgical Transactions A* 13 (1982), Nr. 5, S. 745–752. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02642387>. – DOI 10.1007/BF02642387. – ISSN 0360-2133

- [57] HEINEN, H. J. ; HOLM, R. ; STORP, S.: Oberflächenanalytik an Anlauffarben auf nichtrostenden Stählen. In: *Z. Anal. Chem. (Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie)* 319 (1984), Nr. 6-7, S. 606–610. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01226732>. – DOI 10.1007/BF01226732
- [58] HIGGINSON, R. L. ; JACKSON, C. P. ; MURRELL, E. L. ; EXWORTHY, P. A. Z. ; MORTIMER, R. J. ; WORRALL, D. R. ; WILCOX, G. D.: Effect of Thermally Grown Oxides on Colour Development of Stainless Steel. In: *Materials at High Temperatures* 32 (2015), Nr. 1-2, S. 113–117. <http://dx.doi.org/10.1179/0960340914Z.000000000083>. – DOI 10.1179/0960340914Z.000000000083
- [59] MOULDER, John F. (Hrsg.) ; STICKLE, William F. (Hrsg.) ; SOBOL, Peter E. (Hrsg.) ; BOMBEN, Kenneth D. (Hrsg.) ; CHASTAIN, Jill (Hrsg.) ; KING JR., Roger C. (Hrsg.): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Eden Prairie, Minn. : Physical Electronics, 1995. – ISBN 0-9648124-1-x
- [60] BALE, C. W. ; BÉLISLE, E. ; CHARTRAND, P. ; DECTEROV, S. A. ; ERIKSSON, G. ; GHERIBI, A. E. ; HACK, K. ; JUNG, I.-H. ; KANG, Y.-B. ; MELANÇON, J. ; PELTON, A. D. ; PETERSEN, S. ; ROBELIN, C. ; SANGSTER, J. ; SPENCER, P. ; VAN ENDE, M.-A.: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. In: *Calphad* 54 (2016), S. 35–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>. – DOI 10.1016/j.calphad.2016.05.002. – ISSN 03645916
- [61] BALE, C. W. ; CHARTRAND, P. ; DECTEROV, S. A. ; ERIKSSON, G. ; HACK, K. ; BEN MAHFOUD, R. ; MELANÇON, J. ; PELTON, A. D. ; PETERSEN, S.: FactSage thermochemical software and databases. In: *Calphad* 26 (2002), Nr. 2, S. 189–228. [http://dx.doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00035-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00035-4). – DOI 10.1016/S0364-5916(02)00035-4. – ISSN 03645916
- [62] MOUSSAOUI, I. ; ROULA, A. ; BOUFLIGHA, S.: On Transition Metals Carbides Precipitation in Alloyed Steels. In: *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009), Nr. 14-15, S. 2047–2050. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2009.03.047>. – DOI 10.1016/j.physb.2009.03.047
- [63] PARK, J. H. ; LEE, S. ; KIM, D. S.: Inclusion Control of Ferritic Stainless Steel by Aluminum Deoxidation and Calcium Treatment. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 36 (2005), Nr. 1, S. 67–73. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-005-0007-2>. – DOI 10.1007/s11663-005-0007-2
- [64] CHUNG, P. ; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, S.: The Effect of Heat Treatment on the Degree of Sensitization of Type 304 Stainless Steel. In: *CORROSION* 37 (1981), Nr. 1, S. 39–50. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3593836>. – DOI 10.5006/1.3593836. – ISSN 0010-9312
- [65] GONG, Y. F. ; BIROSCA, S. ; KIM, H. S. ; COOMAN, B. C.: Oxide Formation and Alloying Elements Enrichment on TRIP Steel Surface during Inter-

- Critical Annealing. In: *Journal of microscopy* 230 (2008), Nr. 3, S. 424–434. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2818.2008.02002.x>. – DOI 10.1111/j.1365-2818.2008.02002.x
- [66] FARBER, M. ; SRIVASTAVA, R. D. ; UY, O. M.: Mass Spectrometric Determination of the Thermodynamic Properties of the Vapour Species from Alumina. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 68 (1972), S. 249. <http://dx.doi.org/10.1039/F19726800249>. – DOI 10.1039/F19726800249
- [67] AKBAY, T. ; ATKINSON, C.: The Influence of Diffusion of Carbon in Ferrite as well as in Austenite on a Model of Reaustenitization from Ferrite/Cementite Mixtures in Fe-C steels. In: *Journal of Materials Science* 31 (1996), Nr. 9, S. 2221–2226. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01152931>. – DOI 10.1007/BF01152931
- [68] MEHRER, Helmut: *Springer Series in Solid-State Sciences*. Bd. 155: *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0>. – ISBN 9783540714866
- [69] SABIONI, A. C. S. ; RAMOS, R. P. B. ; JI, V. ; JOMARD, F.: Oxygen Diffusion Study in Oxidation Films of the AISI 304 Austenitic Stainless Steel. In: *Defect and Diffusion Forum* 323-325 (2012), S. 345–351. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.345>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.345
- [70] SABIONI, A. C. S. ; RAMOS, R. P. B. ; JOMARD, F. ; MACEDO, W. A. D. A. ; GASTELOIS, P. L. ; TRINDADE, V. B.: About the Role of Chromium and Oxygen Ion Diffusion on the Growth Mechanism of Oxidation Films of the AISI 304 Austenitic Stainless Steel. In: *Oxidation of Metals* 78 (2012), Nr. 3-4, S. 211–220. <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-012-9301-y>. – DOI 10.1007/s11085-012-9301-y
- [71] ISHIGAMI, I. ; TSUNASAWA, E. ; YAMANAKA, K.: Effects of Vacuum Heating Conditions on the Brightness of Surface of Various Stainless Steels. In: *Transactions of the Japan Institute of Metals* 22 (1981), Nr. 5
- [72] TAMANINI, F. ; CHAFFEE, J. L. ; JAMBOR, R. L.: Reactivity and Ignition Characteristics of Silane/Air Mixtures. In: *Process Safety Progress* 17 (1998), Nr. 4, S. 243–258. <http://dx.doi.org/10.1002/prs.680170405>. – DOI 10.1002/prs.680170405
- [73] QUANDT, R. W. ; HERSHBERGER, J. F.: Kinetics of the $\text{SiH}_3 + \text{O}_2$ and $\text{SiH}_3 + \text{NO}_2$ reactions. In: *Chemical Physics Letters* 206 (1993), Nr. 1-4, S. 355–360. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)85564-5](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(93)85564-5). – DOI 10.1016/0009-2614(93)85564-5

Publikationsliste

2019

Oberflächen-Desoxidationsmechanismen von Edelstählen bei Vakuumlötprozessen

Cornelia Strauß, René Gustus und Wolfgang Maus-Friedrichs; Simon Schöler, Ulrich Holländer und Kai Möhwald

Tagungsband 3. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik, 193-204, 2019.

DOI: 10.21268/20190318-8

Surface deoxidation mechanisms of stainless steels in vacuum brazing processes

Cornelia Strauß, Lienhard Wegewitz, René Gustus und Wolfgang Maus-Friedrichs; Simon Schöler, Ulrich Holländer und Kai Möhwald

DVS-Berichte, Band: 353, LÖT 2019, 247-252, 209, 2019.

ISBN: 978-3-96144-060-3

2018

Influence of atmosphere during vacuum heat treatment of stainless steels AISI 304 and 446

Cornelia Strauß, René Gustus und Wolfgang Maus-Friedrichs; Simon Schöler, Ulrich Holländer und Kai Möhwald

Journal of Materials Processing Technology, 264, 1-9, 2019.

DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2018.08.038

2016

Mechanisms of surface deoxidation of stainless steels in vacuum brazing processes

Cornelia Kunz, Marcel Marschewski und Wolfgang Maus-Friedrichs; Simon Schöler, Ulrich Holländer und Kai Möhwald

DVS-Berichte, Band: 325, LÖT 2016, 181-185, 2016.

ISBN: 978-3-945023-64-8

2015

Erzeugung dünner Funktionsschichten mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung

Sebastian Dahle, Cornelia Kunz, Maria Sonnenberg und Wolfgang Maus-Friedrichs

Fortschrittsberichte der Materialforschung und Werkstofftechnik / Bulletin of Materials Research and Engineering, 143-151, 2015.

Tagungsbeiträge – Vorträge und Poster

- LÖT 2019 – 12th International Conference on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding
Surface Deoxidation Mechanisms of Stainless Steels in Vacuum Brazing Processes (Vortrag)
Cornelia Strauß, René Gustus und Wolfgang Maus-Friedrichs
- NSM 2019 – Niedersächsisches Symposium Materialtechnik
Oberflächen-Desoxidationsmechanismen von Edeltählen bei Vakuumlötprozessen (Vortrag)
Cornelia Strauß und Wolfgang Maus-Friedrichs
- LÖT 2016 – 11th International Conference on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding
Mechanisms of Surface Deoxidation of Stainless Steels in Vacuum Brazing Processes (Vortrag)
Cornelia Strauß und Wolfgang Maus-Friedrichs
- Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2016
Deoxidation of Stainless Steels during Vacuum Brazing (Poster)
Cornelia Kunz and Wolfgang Maus-Friedrichs; Simon Schöler, Ulrich Holländer and Kai Möhwald

Danksagung

Diese Arbeit hätte ich nicht verfassen können, wenn mich nicht zahlreiche Menschen dabei unterstützt hätten. Hier nun der Versuch, meine Dankbarkeit auszudrücken.

Prof. Wolfgang Maus-Friedrichs hat mir nicht nur die Arbeit an diesem für mich überaus faszinierenden Thema ermöglicht, sondern verkörpert auch die Vereinbarkeit von Familie und Beruf. Ich bin fest davon überzeugt, dass die Promotion auch in der sogenannten Familienphase nur durch sein immerwährendes Verständnis möglich war. Danke dafür, ich weiß, was das für ein Glück war.

Prof. Kai Möhwald danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Lienhard Wegewitz möchte ich die umfassende Betreuung danken. Ohne seine Kritik, aber auch sein Lob wäre diese Arbeit nie in Druck gegangen – und ich verzweifelt. Lienhard, ich danke dir von Herzen, ohne dich hätte ich das nicht geschafft.

Der AG WMF, allen voran Dr. Oliver Höfft und Dr. Maria Sonnenberg, möchte ich für den steten Nachschub an tröstenden Schultern und schokoladenhaltigen Süßwaren danken. Danke euch allen, ihr seid phantastisch.

Dr. Sebastian Dahle, Aaron Arendt und Simon Homann danke ich für die Unterstützung bei zahlreichen XPS-Messungen und Wärmebehandlungen.

Dr. Ulrich Holländer lieferte den für mich als Physikerin so notwendigen Einblick in die Welt des Lötens. Darüber hinaus hat er stets ein offenes Ohr, danke dafür, es war überaus bereichernd.

Mit Simon Schöler, Maurice Schmieding und André Langohr möchte ich stellvertretend der Gruppe des FORTIS danken, nicht nur für überaus prompte und bereitwillige Probenherstellung, sondern auch für bereichernde Tage in Aachen.

Wanja Dziony danke ich nicht nur für unzählige Stunden, die er mit mir am NanoSAM (REM und AES) verbracht hat, sondern auch für das Verbreiten guter Laune. Prof. Winfried Daum danke ich dafür die Anlage zur Verfügung gestellt zu haben.

Dr. René Gustus danke ich für die vielen spannenden Messungen am FESEM (REM und EDX), immer auf der Suche nach neuen faszinierenden Motiven und Messpunkten.

Herrn Klaus Hermann danke ich dafür, sich die Faszination am Forschen bewahrt zu haben und mir ein unvergessliches Erlebnis an der Mikrosonde beschert zu haben.

Dr. Lars Dörner hatte stets ein offenes Ohr und stand so oft zu Diskussionen zur Verfügung, dass ich schon gar nicht mehr weiß, wie oft – aber es war oft. Danke von Herzen.

Prof. Harald Schmidt danke ich für sein ebenso offenes Ohr und einen überaus notwendigen Schubs in die richtige Richtung.

Prof. Schmid-Fetzer und Dr. Liang Songmao danke ich für den faszinierenden Einblick in thermodynamische Modellierungen, und für ihre Zeit und Geduld.

Ohne Bernd Wittenberg wären so viele gute Ideen einfach nur Ideen geblieben, danke für die meisterliche Umsetzung.

Meiner Familie und allen voran meinen Eltern danke ich für ihr unerschütterliches Vertrauen und das Einflößen von Mut und Hoffnung. Ohne ihre Unterstützung in allen Belangen meines Lebens hätte ich meinen Weg niemals gehen können. Meinen Schwiegereltern danke ich für Unterstützung und Verständnis.

Mein größter Dank aber gilt meinem Mann und meinem Sohn. Ich glaube, Worte versagen an mancher Stelle, aber versuchen muss man es trotzdem. Florian, ohne deine Unterstützung, dein Verständnis und deine Liebe wäre ich nicht ans Ziel gekommen. Von Herzen danke. Und an Felix: Dante :-)

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schmelz- und Aufheizkurve reinen Eisens, nach [3].	4
2.2. Phasendiagramm Fe-Fe ₃ C, entnommen [4].	6
2.3. Oktaeder- und Tetraederlücken im kubisch-raumzentrierten Gitter.	7
2.4. Oktaeder- und Tetraederlücken im kubisch-flächenzentrierten Gitter.	8
2.5. Schematische Darstellung der Lotapplikation an zwei Beispielen.	17
2.6. Oberflächenenergien eines flüssigen Tropfens auf einer Festkörperoberfläche. . . .	17
2.7. Unterteilung existierender Lötumgebungen beruhend auf der Entfernung der Oxid- schicht, angepasst nach [2].	19
3.1. Aufbau der Reaktionskammer	29
3.2. Verwendeter Probenhalter aus Molybdän mit integriertem Heizfilament aus Wolf- ram.	30
3.3. Heizelement und Probenaufnahme des MGT.	30
3.4. In der Arbeit verwendeter Lötöfen.	31
4.1. Übersicht der verwendeten Analysemethoden.	32
4.2. Schematische Darstellung von XPS.	33
4.3. Zusammenhang der vorliegenden Energien beim Austritt des Photoelektrons aus der Probe und beim Übergang in das Spektrometer.	33
4.4. Wechselwirkung einer Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl, an- gepasst nach [49].	38
4.5. Zusammenhang der vorliegenden Energien beim Auger-Prozess.	40
4.6. Bestandteile eines Augerspektrums, angepasst nach [32], [48].	41
4.7. Schematische Darstellung der Strahlungsemission nach Elektronenbeschuss. . . .	42
4.8. Beispiel eines Spektrums, aufgenommen an einer im UHV wärmebehandelten Probe des Stahls 1.4301.	44
4.9. Schematische Darstellung von REM – vereinfachter Strahlengang nach [48]. . . .	45
4.10. Schematische Darstellung Elektronenemittern: Wolfram-Haarnadelfilament, Lan- thanhexaborid und Feldemitter.	46
4.11. Elektrisches hyperbolisches Potential.	48
4.12. Darstellung der Arbeitsgerade (angepasst nach [46]).	50
4.13. Schematische Darstellung eines CLSMs.	52

5.1. (a): XP-Spektren vor (graue Linie) und nach Wärmebehandlung (schwarze Linie) im UHV. Der Basisdruck lag bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde 10 Minuten gehalten. (b) und (c): Element-Mapping des im REM-Bilds ((b), links) gezeigten Bereichs. (b) rechts zeigt die Verteilung von Eisen, (c) zeigt Kohlenstoff (links) und Sauerstoff (rechts).	54
5.2. REM-Aufnahme einer im MGT wärmebehandelten Probe. Der Basisdruck lag bei $1 \cdot 10^{-8}$ mbar, die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde 60 Minuten gehalten.	56
5.3. REM (a, b)- und CLSM-Aufnahmen (c-e) einer mit V2A-Beize geätzten Probe; vor Wärmebehandlung (a, c) und nach Wärmebehandlung (b, d, e).	58
5.4. REM-Aufnahme einer unter UHV wärmebehandelten Probe.	59
5.5. XP-Spektrum an 1.4301 nach Wärmebehandlung im Lötöfen. Der Basisdruck betrug $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, die Maximaltemperatur von 1150 °C wurde 15 Minuten gehalten.	60
5.6. Auger-Spektren, aufgenommen auf den im Lötöfen wärmebehandelten Proben. Schwarze Linie: ohne Lot, grüne Linie: mit Lot, unbenetzt, rote Linie: mit Lot, benetzt.	61
5.7. Farbbild einer CLSM-Aufnahme der benetzten Probe nach Wärmebehandlung im Lötöfen.	62
5.8. REM-Aufnahme im Materialkontrast der BSE der Benetzungskante des Lottropfens nach Wärmebehandlung von 1.4301 im Lötöfen, (a) und (b) in verschiedenen Bereichen und Vergrößerungen.	63
5.9. (a): Kornstruktur von 1.4301 im benetzten Bereich, aufgenommen im BSE-Kontrast. (b): Ausscheidungen im erstarrten Lot.	65
5.10. Fotografien von drei Proben (a), im MGT bei 800 °C, 860 °C und 900 °C gegläht (von links nach rechts), sowie in höherer Vergrößerung CLSM-Aufnahme (b) der linken Probe. Der Basisdruck des MGT betrug zum Zeitpunkt dieser Wärmebehandlungen $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgrund von Degradationserscheinungen der Dichtung.	67
5.11. Zeitliche Verläufe des normierten CO-Partialdrucks für drei Proben ((a)-(c)).	68
5.12. (a): Tiefenprofile des auf den Eisengehalt normierten Kohlenstoffgehalt der unbehandelten (schwarze Linie) und einer bei 900 °C für 10 Minuten wärmebehandelten Probe (orangefarbene Linie). (b): Tiefenprofile der auf den Eisengehalt normierten Sauerstoff- (schwarz) und Kohlenstoffgehalte (orangefarben) einer bei 900 °C für 10 Minuten wärmebehandelten Probe. Alle Verläufe sind halblogarithmisch aufgetragen.	69
5.13. Mit EDX ermittelte Eisen- und Chromgehalte im Verhältnis zu den jeweiligen Sollgehalten, als Funktion der Probenbehandlung.	71
6.1. Element-Mapping des im REM-Bild (a) gezeigten Bereichs, aufgenommen im SE-Kontrast. Hier abgebildet Eisen (b) und Titan (c).	73

6.2.	XP-Spektren vor (graue Linie) und nach Wärmebehandlung (schwarze Linie) im UHV. Der Basisdruck lag bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, die Maximaltemperatur von 1200 °C wurde 10 Minuten gehalten. Übersichtsspektren in (a) sowie Detailausschnitt des Kohlenstoffsignals in (b).	74
6.3.	REM (a, b)- und CLSM-Aufnahmen (c-e) einer mit V2A-Beize geätzten Probe; vor Wärmebehandlung (a, c) und nach Wärmebehandlung (b, d, e).	76
6.4.	REM-Aufnahmen einer unter UHV wärmebehandelten Probe. (a) zeigt eine Übersicht mehrerer Körner, (b) zeigt einen Detailausschnitt (links) sowie die Ausscheidung in höherer Vergrößerung (rechts).	78
6.5.	REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast einer mit V2A-Beize geätzten Probe; vor Wärmebehandlung (a), nach Wärmebehandlung (b). Die Pfeile und Ziffern bezeichnen Messpunkte der EDX-Mikrosonde.	80
6.6.	XP-Spektrum der ohne Lot behandelten Probe (a) sowie Kennzeichnung der Messpunkte im REM-Bild (b) der in (c) gezeigten AE-Spektren.	81
6.7.	REM-Aufnahmen nach Wärmebehandlung im Lötöfen. (a) und (c) wurden mit BSE, (d) mit SE und (b) mit SE unter einem Neigungswinkel der Probe von 52° aufgenommen.	83
6.8.	REM-Aufnahmen nach Wärmebehandlung im Lötöfen. (a) zeigt den Rand der Basis, auf der der Lottropfen auf der Probe haftet, (b) die Schicht mit darin verteilten Löchern im unbenetzten Bereich. Beide Bilder wurden mit BSE aufgenommen.	84
6.9.	EDX-Linescan, gemessen von der Schicht aus in ein Loch hinein (b), gemäß der Kennzeichnung in (a); sowie die Verhältnisse der Gehalte von Eisen zu Aluminium sowie von Sauerstoff zu Aluminium als Funktion der Anregungsspannung, gemessen auf einem Bereich der Schicht (c).	85
6.10.	3D-Darstellung der CLSM-Aufnahme eines Lochs in der Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche von 1.4762 nach Wärmebehandlung im Lötöfen.	85
6.11.	Vorliegen stabiler Al_2O_3 -Phasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, ermittelt durch Modellierungen mit FactSage.	87
6.12.	XP-Spektren, aufgenommen nach Wärmebehandlungen bei konstantem Basisdruck aber variierender Maximaltemperatur, mit einer Haltezeit von je 10 Minuten.	88
6.13.	XP-Spektren, aufgenommen nach Wärmebehandlungen im MGT bei 1200 °C mit verschiedenen Heizrampen und Haltezeiten.	90
6.14.	REM-Aufnahme der Probe (1), bei der die Maximaltemperatur von 1200 °C innerhalb von 60 Minuten erreicht wurde.	90
6.15.	CLSM-Aufnahmen der im MGT wärmebehandelten Proben. (a): Probe (2), (b): Probe (3). Der Unterschied besteht in der Haltezeit (10 bzw. 15 Minuten).	91
6.16.	Zeitliche Verläufe des normierten CO-Partialdrucks für drei Proben ((a)-(c)).	92

6.17. (a): Tiefenprofile des auf den Eisengehalt normierten Kohlenstoffgehalt der unbehandelten (schwarze Linie) und einer bei 900 °C für 10 Minuten wärmebehandelten Probe (orangefarbene Linie). (b):Tiefenprofile der auf den Eisengehalt normierten Sauerstoff- (schwarz) und Kohlenstoffgehalte (orangefarben) einer bei 900 °C für 10 Minuten wärmebehandelten Probe. Alle Verläufe sind halblogarithmisch aufgetragen.	93
6.18. Mit EDX ermittelte Eisen- und Chromgehalte im Verhältnis zu den jeweiligen Sollgehalten, als Funktion der Probenbehandlung.	95
7.1. Verhältnisse der mit EDX ermittelten Gehalte von Eisen zu Chrom in Abhängigkeit der Probenpräparation. Rote Kreise: 1.4301, graue Sterne: 1.4762.	98
7.2. Graphische Zusammenfassung des Verhaltens beider Stähle nach Wärmebehandlung.	99
7.3. Möglicherweise ablaufende Prozesse bei 1.4762 bei Wärmebehandlungen in unterschiedlichen Druckumgebungen.	101
7.4. Graphische Zusammenfassung des Verhaltens von 1.4762 bei Wärmebehandlungen im MGT.	102
7.5. Normierte Verläufe der Gehalte von Kohlenstoff (a) und Sauerstoff (b) für jeweils 1.4301 (schwarz) und 1.4762 (grün). Alle Verläufe sind halblogarithmisch aufgetragen.	104
7.6. CLSM-Aufnahmen der Kornstruktur beider Stähle im unbehandelten Zustand, aufgenommen in den durch die SIMS-Messungen entstandenen Krater. (a): 1.4301, (b): 1.4762.	106
7.7. Verläufe des CO-Volumenstroms bei Stahl AISI 316Ti (graue Kurve, Sterne) und AISI 316NL (rote Kurve, Kreise). Die Heizrampe von 5 K/min hat zur Folge, dass zwischen den Messpunkten bei 800 und 1200 °C 80 Minuten vergehen (entnommen und angepasst nach [22], Abb. 6 a) und b)).	108
8.1. Schematische Darstellung der sektionierten Anrauerung der Proben, mit angedeuteter Positionierung der Lotfolie im ersten Versuch. Links: Polierriefen längs und quer zur Ausbreitungsrichtung des Lots, Mitte: Blank und Polierriefen längs zur Ausbreitungsrichtung, rechts: Komplette blank.	112
8.2. (a): Fotografie der mit Lot wärmebehandelten Proben im Durchlaufofen unter Silanatmosphäre. (b): XP-Spektrum der ohne Lot behandelten Probe.	113
8.3. CLSM-Aufnahmen der angerauten Proben vor (a, c) und nach Wärmebehandlung (b, d) im Durchlaufofen unter Silanatmosphäre.	114
8.4. Farbbilder der CLSM-Aufnahmen der angerauten Proben nach Wärmebehandlung im Durchlaufofen unter Silanatmosphäre. Bei (a) handelt es sich um den gleichen Bereich wie in Abb. 8.3 (b), bei (b) wurde der Übergang zu einem dunkel angelauten Bereich abgebildet.	114

A.1. Auger-Spektren der im MGT wärmebehandelten Probe, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.	139
A.2. Auger-Spektren der geätzten Proben vor und nach Wärmebehandlung, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.	140
A.3. EDX-Spektrum einer im UHV wärmebehandelten Probe, die Zusammensetzung ist in Tabelle 5.4 zu finden.	141
A.4. EDX-Spektren der im Lötöfen behandelten Proben. Die entsprechenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.6 zu finden.	142
A.5. EDX-Spektren der im Lötöfen behandelten Proben. Die entsprechenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.7 zu finden.	143
A.6. EDX-Spektren an Ausscheidungen im Lot. Die entsprechenden Zusammensetzungen sind in Tabelle A.1 zu finden.	143
A.7. XP-Spektrum, in situ aufgenommen nach Wärmebehandlung im UHV (900 °C, 10^{-8} mbar).	145
A.8. Auger-Spektren der geätzten Proben vor Wärmebehandlung, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.	146
A.9. Auger-Spektren der geätzten Proben nach Wärmebehandlung, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.	147
A.10.EDX-Spektren der im UHV wärmebehandelten Probe.	148
A.11.EDX-Spektren der im Lötöfen wärmebehandelten Probe.	149
A.12.Schichtdickenmessung in einem Loch der Aluminiumoxidschicht nach Wärmebehandlung im Lötöfen. Die orangefarbene Linie bezeichnet den Verlauf der Mehrfach- Profillinie.	150
A.13.Unnormierte Rohintensitäten der Gehalte von Eisen und Kohlenstoff beider Stähle nach Wärmebehandlung (900 °C, 10 Minuten). Schwarze Linie: Kohlenstoff, 1.4301; grüne Linie: Kohlenstoff, 1.4762; rote Linie: Eisen, 1.4301; graue Linie: Eisen, 1.4762.	151

Tabellenverzeichnis

3.1. Legierungsbestandteile in Atom- und Gewichtsprozent von 1.4301.	28
3.2. Legierungsbestandteile in Atom- und Gewichtsprozent von 1.4762.	28
4.1. Mögliche Reaktionen bei der Ionisierung eines Moleküls A–B–C (nach [54]). De- tektierbare Ionen sind fett hinterlegt.	47
5.1. Zusammensetzungen der Oberfläche von 1.4301 vor und nach Wärmebehandlung im UHV.	53
5.2. Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 5.2, die zugehörigen Spekren sind in Abb. A.1 zu finden.	56
5.3. Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 5.3, die zugehörigen Spekren sind im Anhang, Abb. A.2 zu finden.	57
5.4. Zusammensetzung des Volumens von 1.4301 nach Wärmebehandlung im UHV im Vergleich zur Sollzusammensetzung, das entsprechende Spektrum ist in Abb. A.3 zu finden.	59
5.5. Zusammensetzung der Oberfläche von 1.4301 nach Wärmebehandlung im Löt- ofen, ermittelt durch XPS und AES.	61
5.6. Zusammensetzung des Volumens von 1.4301 nach Wärmebehandlung im Löt- ofen. Kennzeichnung: (0) Sollzusammensetzung, (1) unbehandelte Referenz, (2) ohne Lot, (3) mit Lot, unbenetzter Bereich, (4) mit Lot, benetzter Bereich mit gefluteten Korngrenzen. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. A.4 abgebildet.	64
5.7. Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 5.9 (a), die entspre- chenden Spektren sind in Tab. A.5 abgebildet.	66
5.8. Latenzzeiten τ der Anstiege des CO-Partialdrucks bezogen auf den Temperatur- anstieg.	69
6.1. Zusammensetzungen der Oberfläche von 1.4762 vor und nach Wärmebehandlung im UHV.	72
6.2. Elementkonzentrationen an den Messpunkten und -bereichen in Abbildung 6.3, die entsprechenden Spektren sind im Anhang in Abbildung A.8 und A.9 abgebildet.	75
6.3. Zusammensetzung des Volumens von 1.4762 nach Wärmebehandlung im UHV im Vergleich zur Sollzusammensetzung.	77
6.4. Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 6.5.	79

6.5.	Zusammensetzungen der Oberfläche von 1.4762 nach Wärmebehandlung im Löt- ofen, ermittelt mit XPS und AES (Punktmessungen neben und in einem Loch in der Schicht, siehe Abbildung 6.6 (b)).	82
6.6.	Mit EDX ermittelte Zusammensetzungen. (0): Soll, (1): unbehandelte Referenz, (2): ohne Lot wärmebehandelt, (3): mit Lot wärmebehandelt (unbenetzt), (4): Punktmessung in der Schicht, (5): Punktmessung in einem Loch.	82
6.7.	Wahl der Gehalte für die Berechnungen mit FactSage in at.%.	87
6.8.	Zusammensetzungen der Oberfläche nach <i>ex situ</i> -Wärmebehandlung im MGT, ermittelt durch XPS. (1): 10 Minuten, 1200 °C innerhalb von 60 Minuten, (2): 10 Minuten, 1200 °C innerhalb von 15 Minuten sowie (3): 15 Minuten, 1200 °C innerhalb von 15 Minuten.	89
6.9.	Latenzzeiten τ der Anstiege des CO-Partialdrucks bezogen auf den Temperatur- anstieg.	93
8.1.	Zusammensetzung der Oberfläche von 1.4762 nach dreifacher Wärmebehandlung im Durchlaufofen unter Silanatmosphäre.	112
A.1.	Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 5.9 (b), die entspre- chenden Spektren sind in Tab. A.6 abgebildet.	144

A. Auger- und EDX-Spektren, Sonstiges

In der Folge sind XP-, Augerelektronen- und EDX-Spektren abgebildet, die der Übersichtlichkeit halber im Hauptteil der Arbeit nicht aufgeführt sind.

Weiterhin ist abgebildet, wie mittels der CLSM-Daten eine Schichtdickenmessung vorgenommen wurde.

Schließlich sind die mit SIMS ermittelten Verläufe der unnormierten Intensitäten von Kohlenstoff und Eisen beider Stähle nach Wärmebehandlung bei 900 °C dargestellt.

A.1. Wärmebehandlungen von 1.4301 im UHV

A.1.1. Auger-Spektren

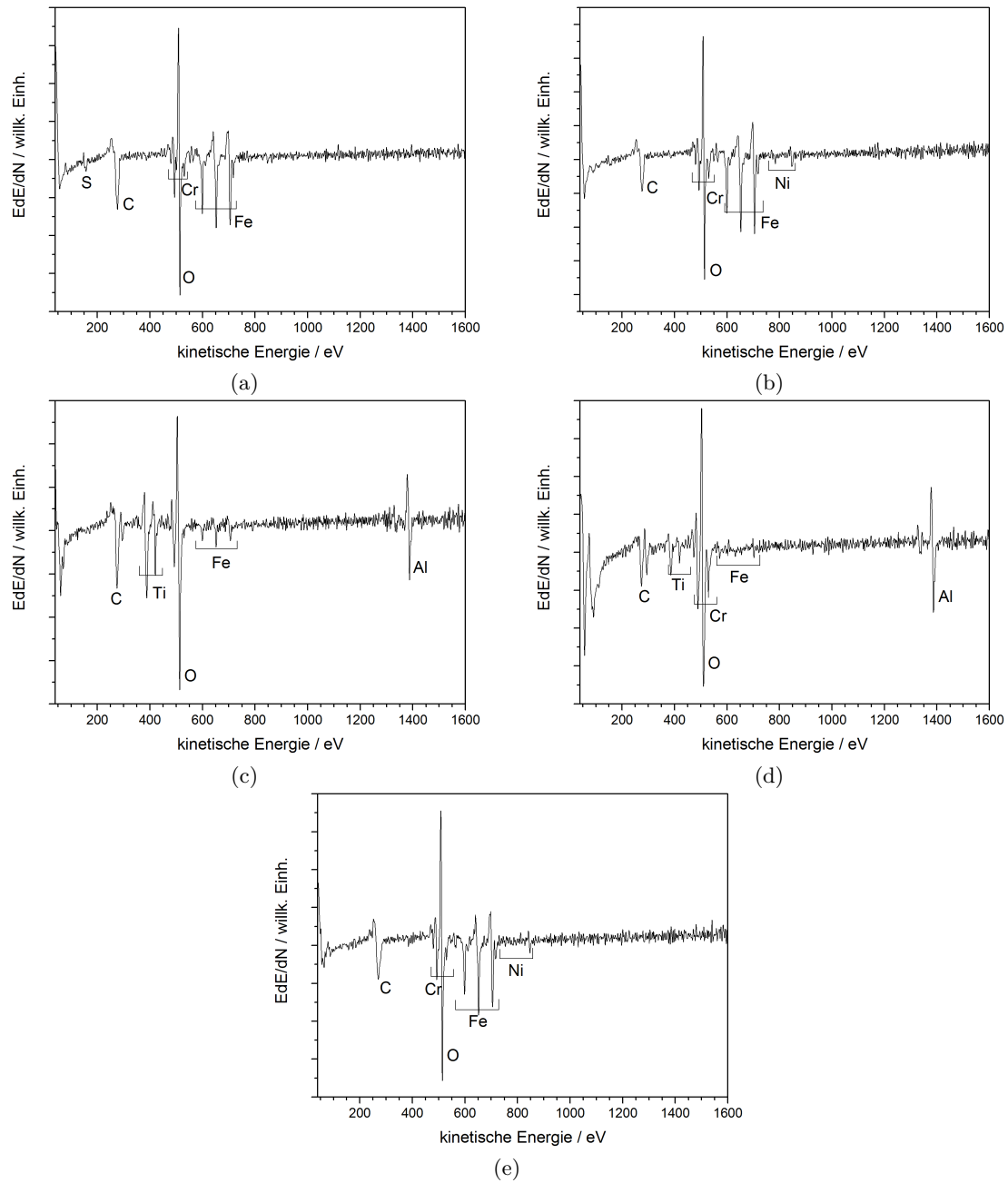


Abb. A.1.: Auger-Spektren der im MGT wärmebehandelten Probe, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

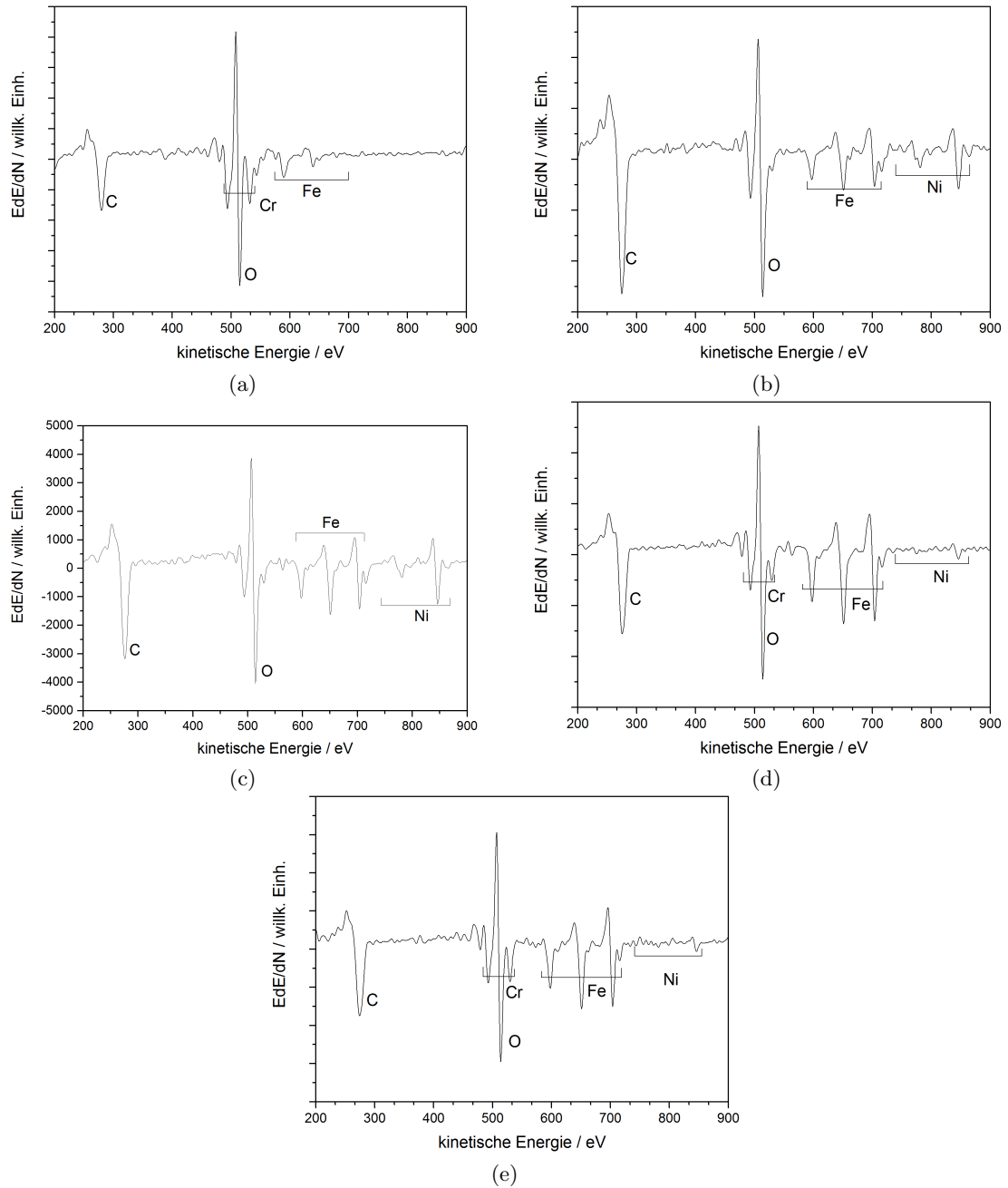


Abb. A.2.: Auger-Spektren der geätzten Proben vor und nach Wärmebehandlung, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

A.1.2. EDX-Spektren

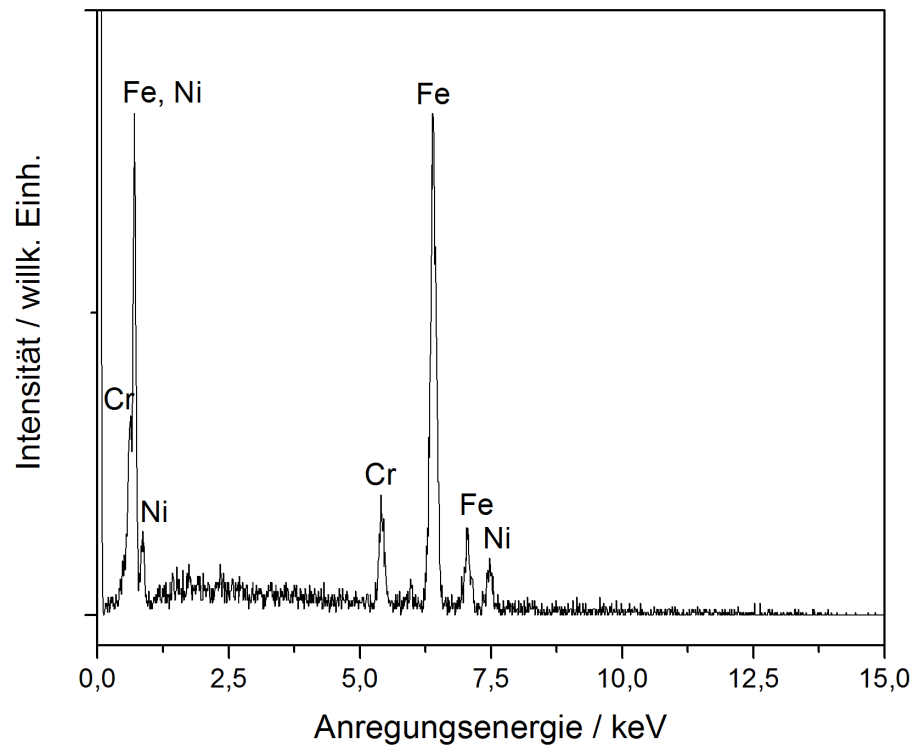


Abb. A.3.: EDX-Spektrum einer im UHV wärmebehandelten Probe, die Zusammensetzung ist in Tabelle 5.4 zu finden.

A.2. Wärmebehandlungen von 1.4301 im Lötöfen

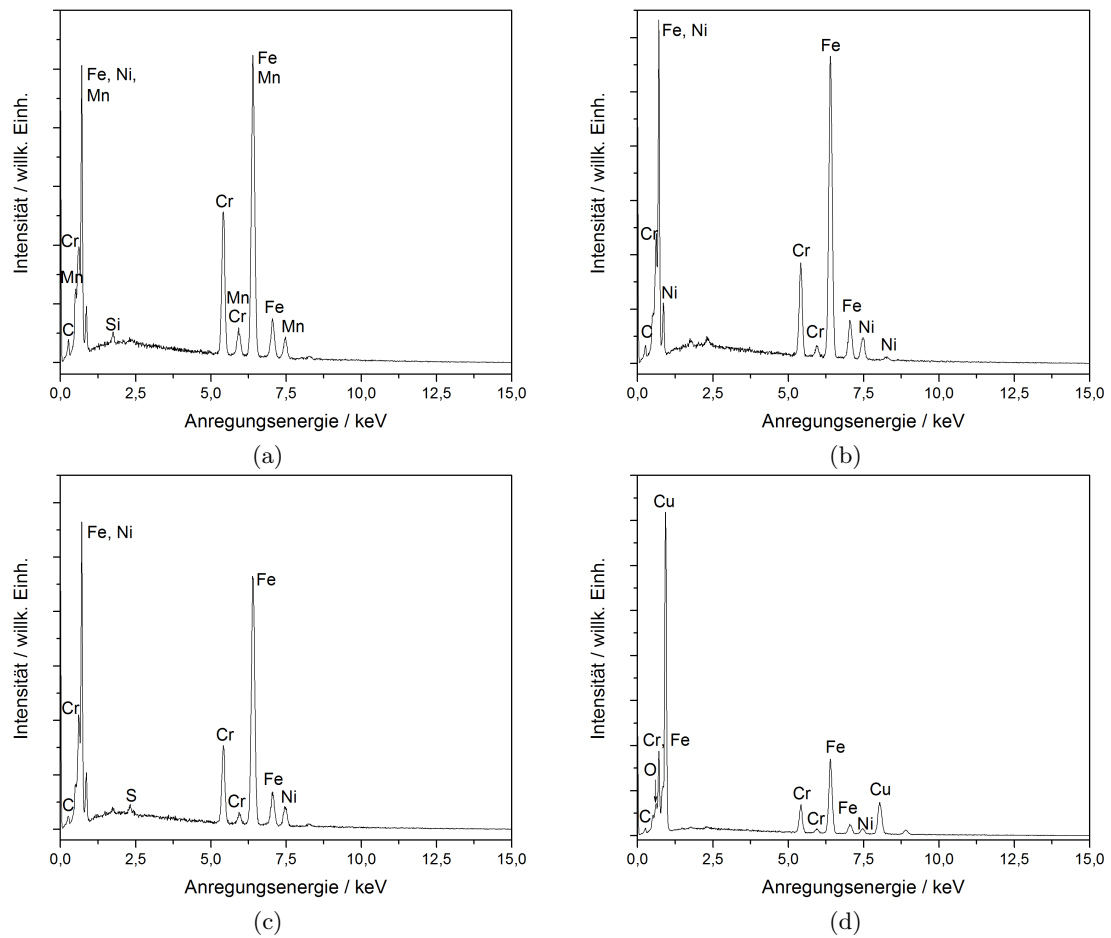


Abb. A.4.: EDX-Spektren der im Lötöfen behandelten Proben. Die entsprechenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.6 zu finden.

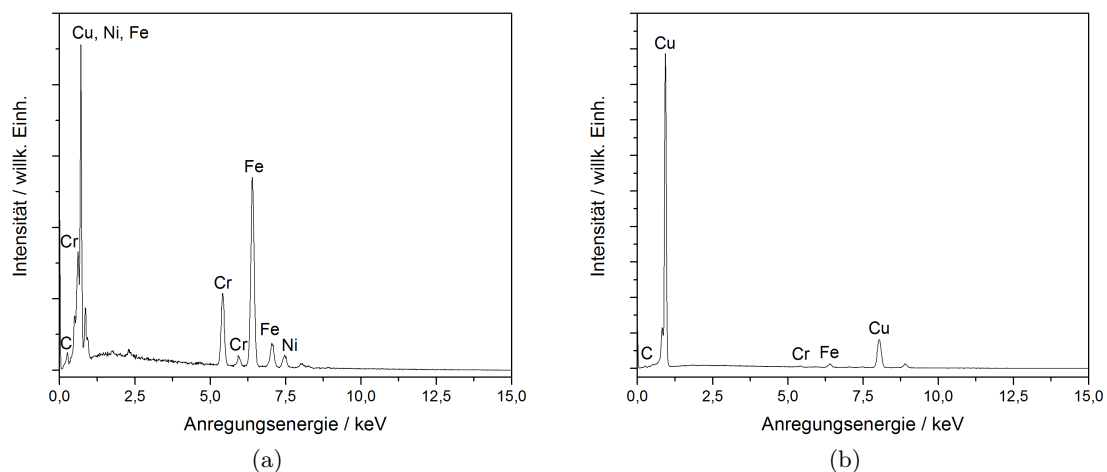


Abb. A.5.: EDX-Spektren der im Lötöfen behandelten Proben. Die entsprechenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.7 zu finden.

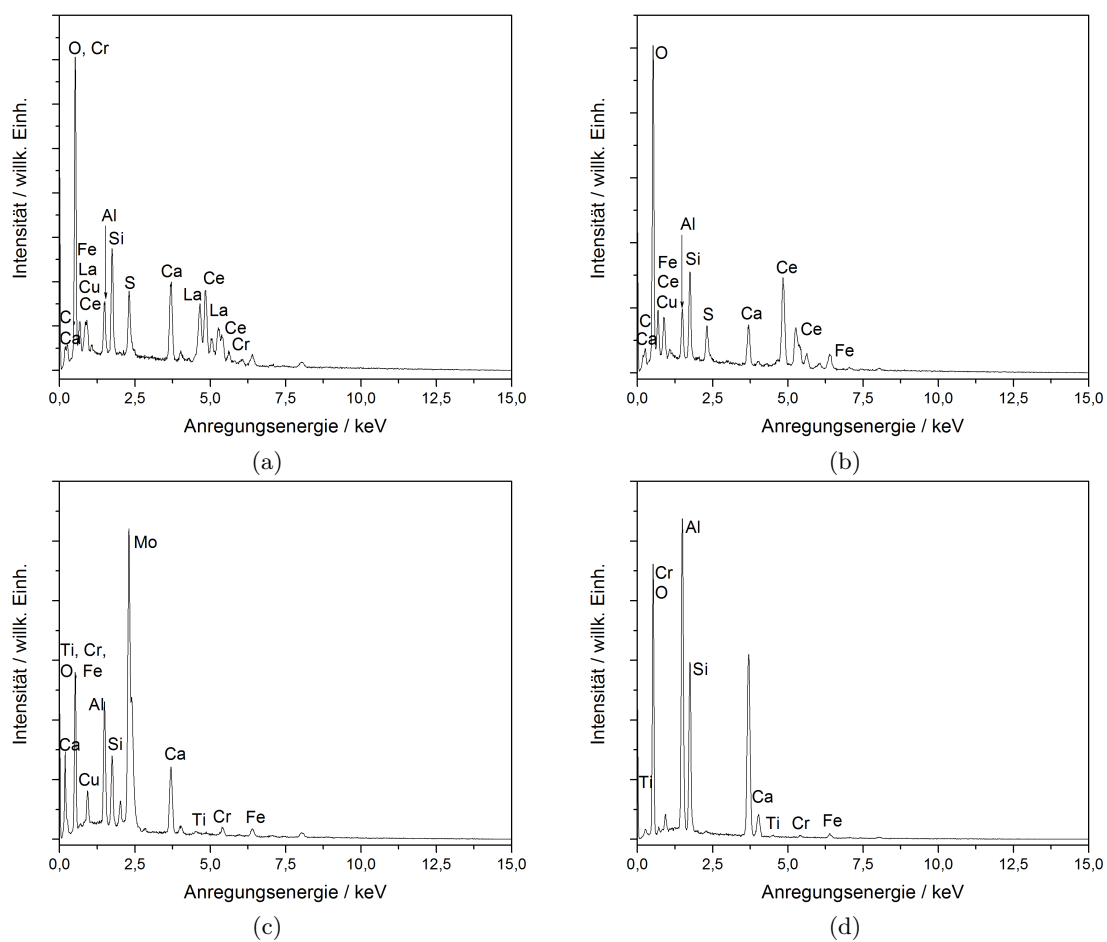


Abb. A.6.: EDX-Spektren an Ausscheidungen im Lot. Die entsprechenden Zusammensetzungen sind in Tabelle A.1 zu finden.

Tabelle A.1.: Elementkonzentrationen an den Messpunkten in Abbildung 5.9 (b), die entsprechenden Spektren sind in Tab. A.6 abgebildet.

Element	Gehalte in at.%			
	Messpunkt 1	Messpunkt 2	Messpunkt 3	Messpunkt 4
Fe	2,4	4,1	2,0	0,8
Cr	1,9	-	1,3	0,2
C	3,4	4,3	-	1,5
O	53,0	60,4	59,8	62,2
Al	4,2	4,7	7,4	13,6
Si	6,6	6,7	3,6	7,5
Ca	6,9	4,1	7,0	13,6
S	4,2	2,8	-	-
Cu	2,3	1,2	2,4	0,5
La	6,3	-	-	-
Ce	9,0	11,8	-	-
Mo	-	-	16,3	-
Ti	-	-	0,3	0,2

A.3. Wärmebehandlungen von 1.4762 im UHV

A.3.1. XP-Spektren

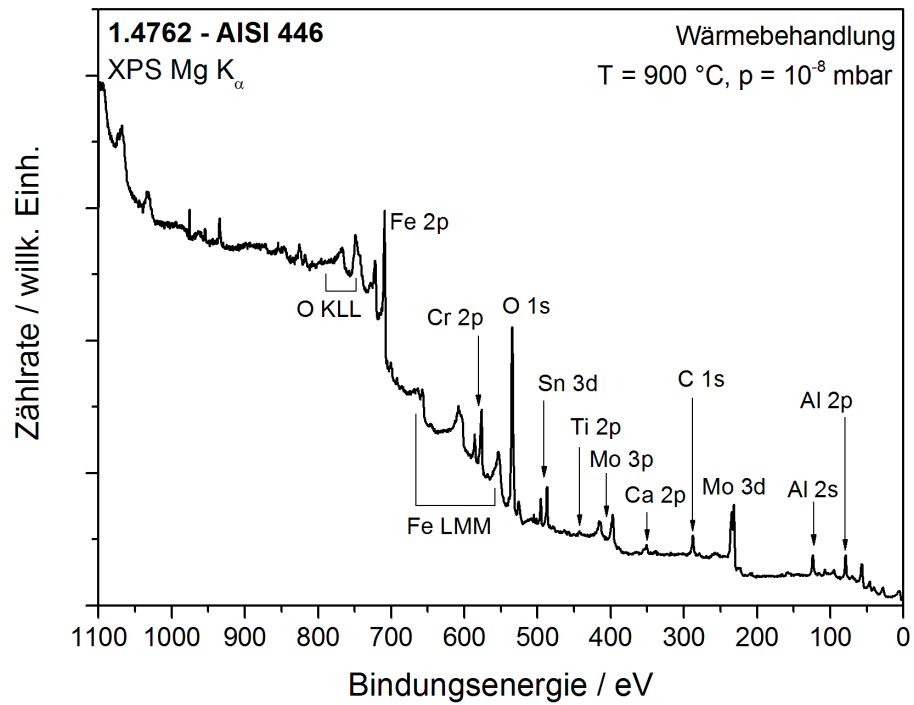


Abb. A.7.: XP-Spektrum, in situ aufgenommen nach Wärmebehandlung im UHV (900 °C, 10⁻⁸ mbar).

A.3.2. Auger-Spektren

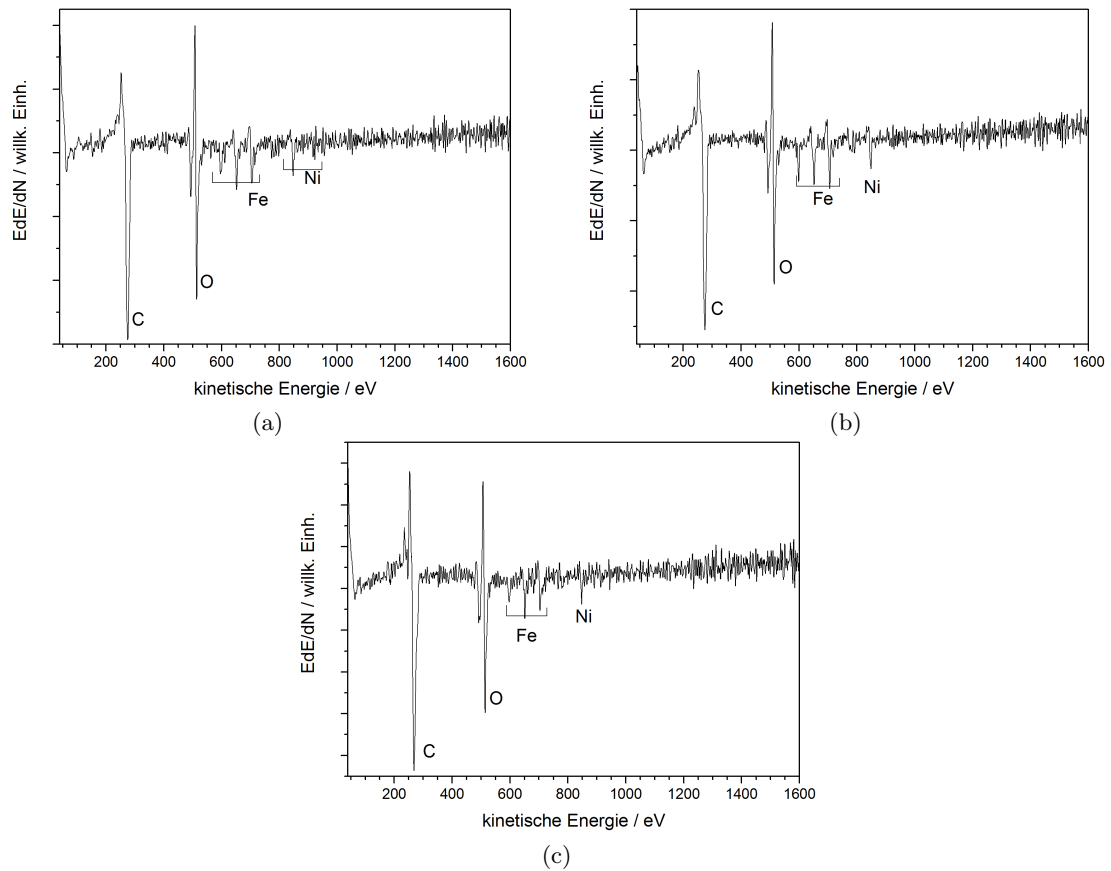


Abb. A.8.: Auger-Spektren der geätzten Proben vor Wärmebehandlung, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

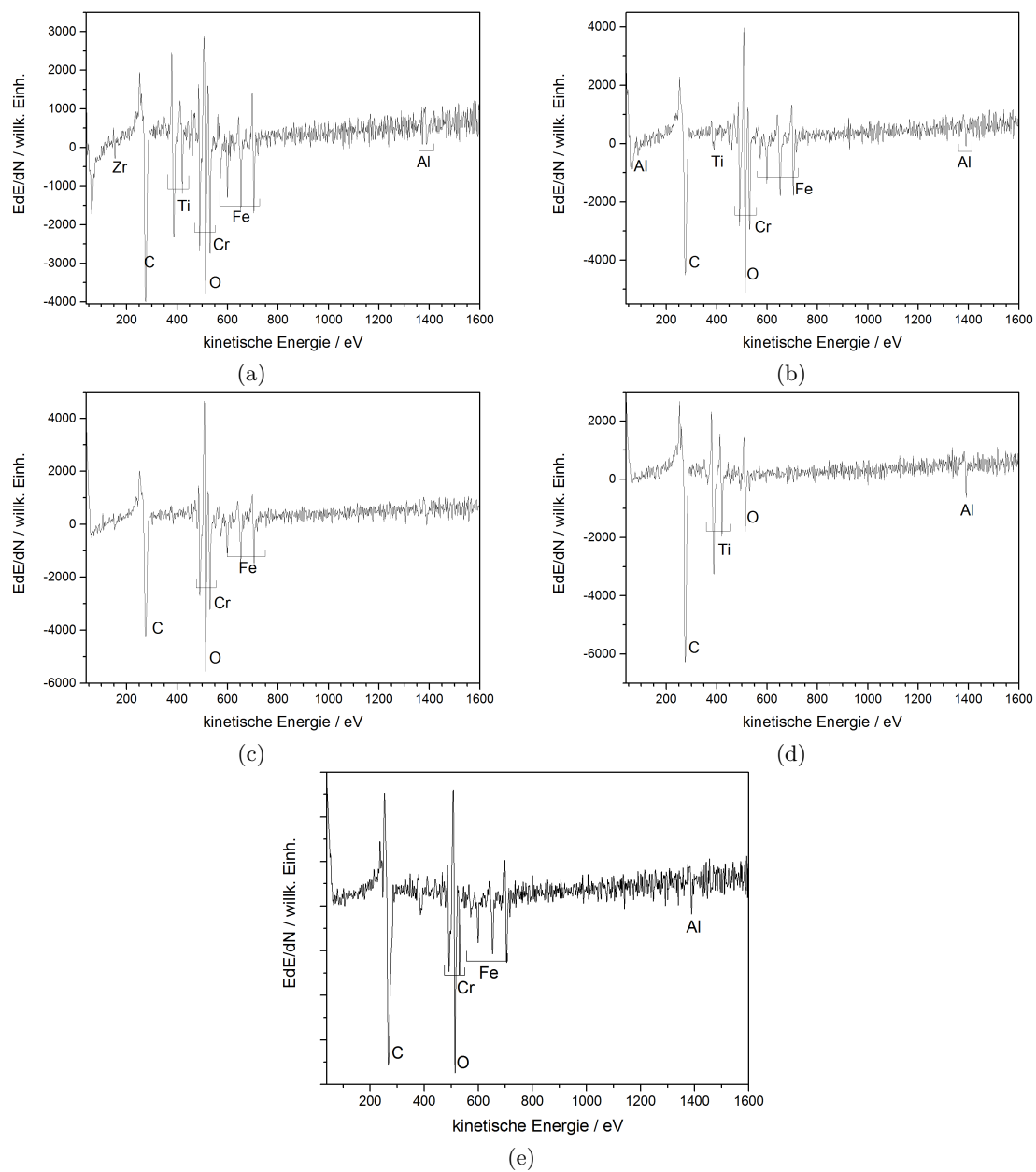


Abb. A.9.: Auger-Spektren der geätzten Proben nach Wärmebehandlung, die Zusammensetzungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

A.3.3. EDX-Spektren

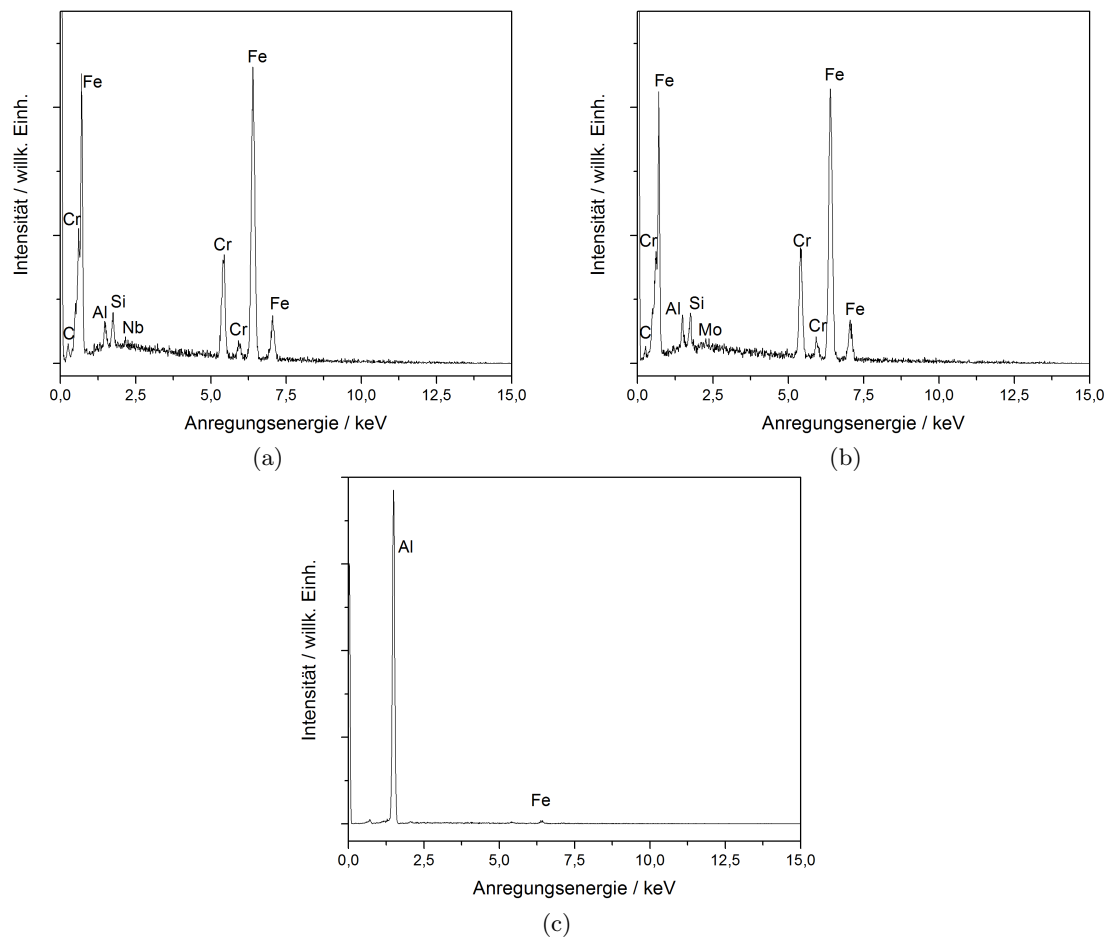


Abb. A.10.: EDX-Spektren der im UHV wärmebehandelten Probe.

A.4. Wärmebehandlungen von 1.4762 im Lötöfen

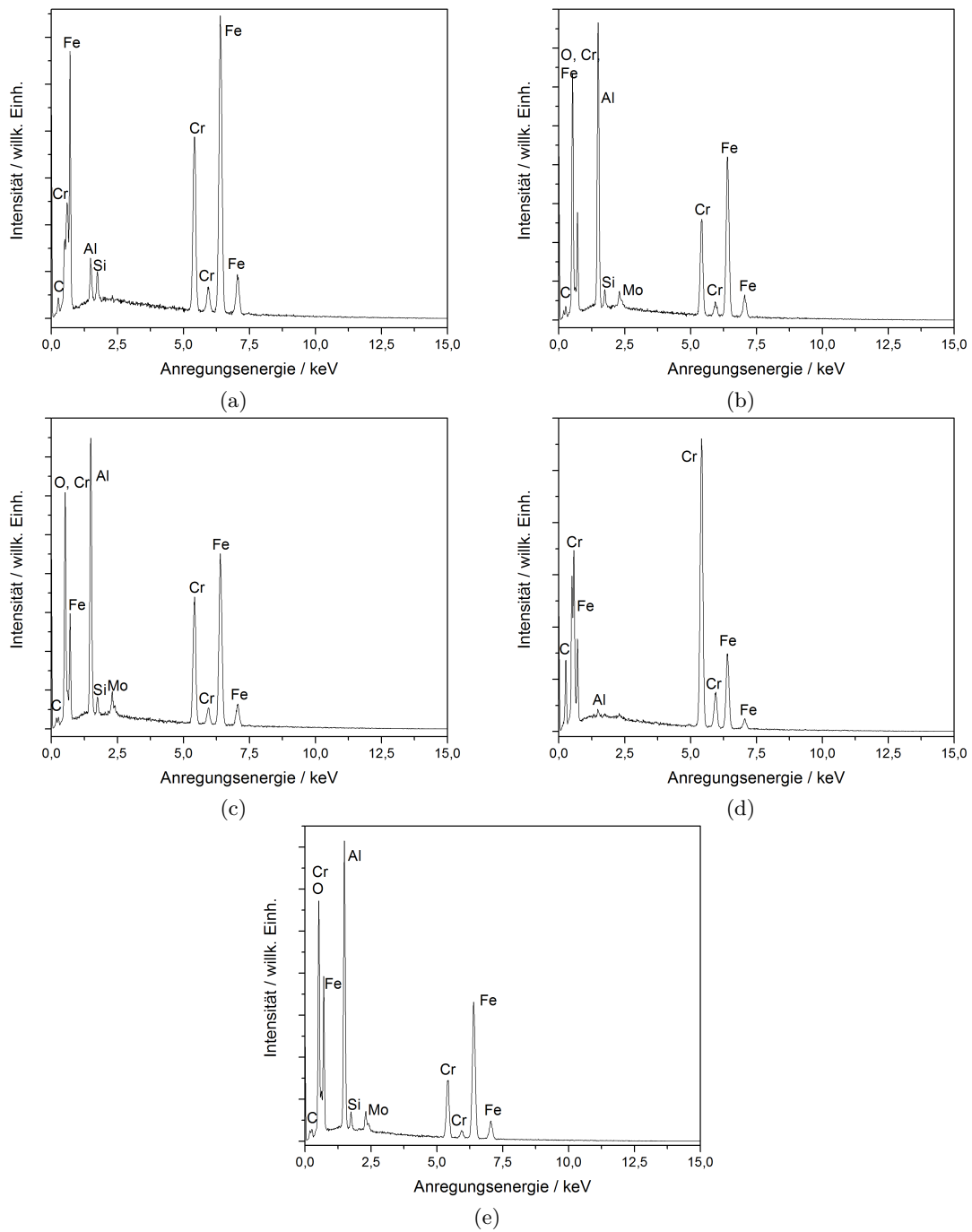


Abb. A.11.: EDX-Spektren der im Lötöfen wärmebehandelten Probe.

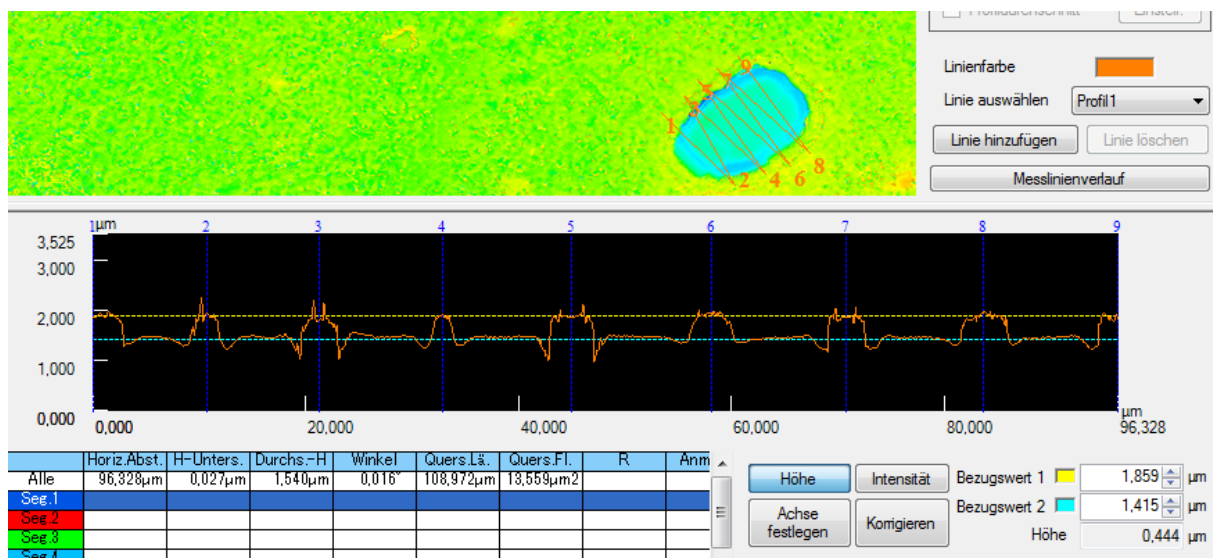


Abb. A.12.: Schichtdickenmessung in einem Loch der Aluminiumoxidschicht nach Wärmebehandlung im Lötöfen. Die orangefarbene Linie bezeichnet den Verlauf der Mehrfach-Profillinie.

A.5. Diffusionsuntersuchungen mit SIMS

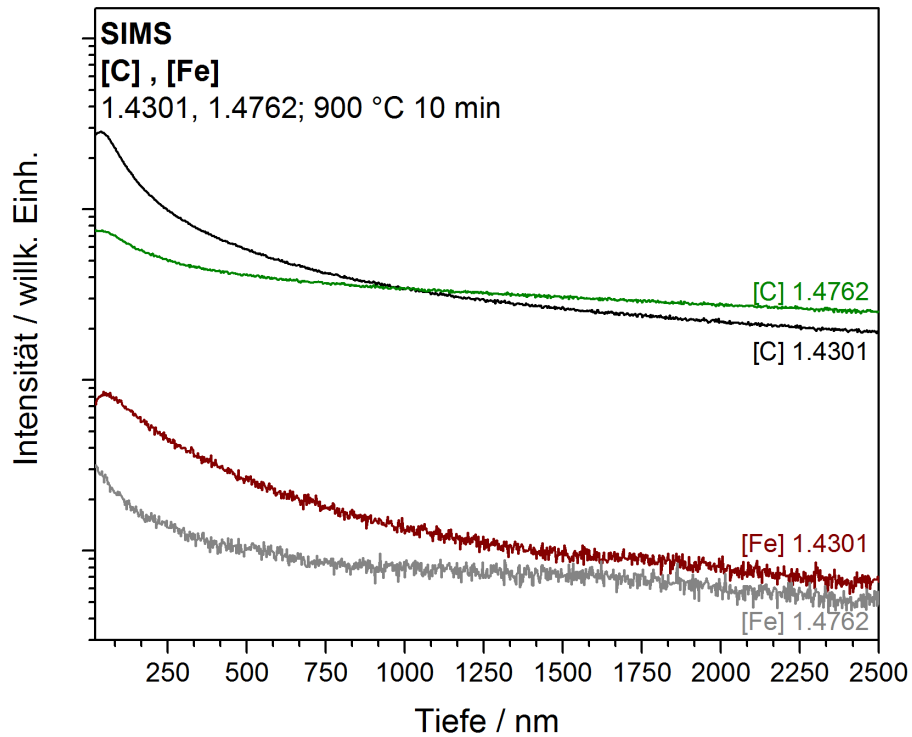


Abb. A.13.: Unnormierte Rohintensitäten der Gehalte von Eisen und Kohlenstoff beider Stähle nach Wärmebehandlung (900 °C, 10 Minuten). Schwarze Linie: Kohlenstoff, 1.4301; grüne Linie: Kohlenstoff, 1.4762; rote Linie: Eisen, 1.4301; graue Linie: Eisen, 1.4762.